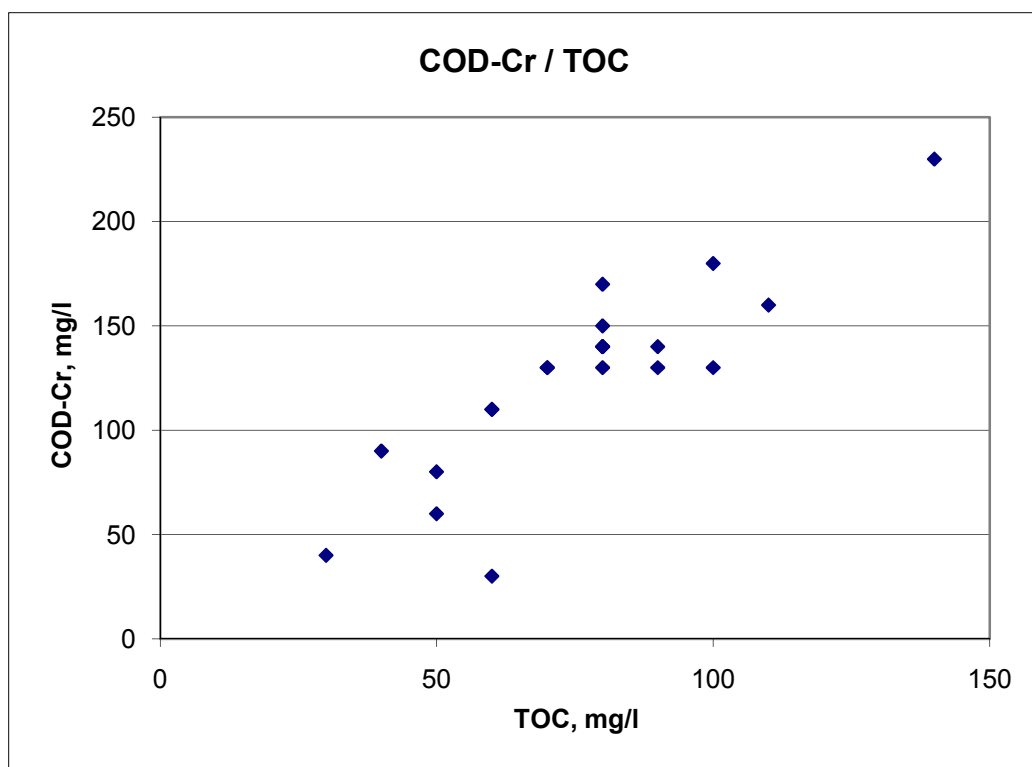


Sammenligning av kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon i industrielt avløpsvann



Hovedkontor

Gaustadalléen 21
0349 Oslo
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 22 18 52 00
Internett: www.niva.no

Sørlandsavdelingen

Jon Lilletuns vei 3
4879 Grimstad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 37 04 45 13

Østlandsavdelingen

Sandvikaveien 59
2312 Ottestad
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 62 57 66 53

Vestlandsavdelingen

Thormøhlensgate 53 D
5006 Bergen
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 55 31 22 14

NIVA Midt-Norge

Pirsenteret, Havnegata 9
Postboks 1266
7462 Trondheim
Telefon (47) 22 18 51 00
Telefax (47) 73 54 63 87

Tittel Sammenligning av kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon i industrielt avløpsvann	Løpenr. (for bestilling) 6069-2010	Dato 22. Desember 2010
	Prosjektnr. Undernr. 10404	Sider Pris 50
Forfatter(e) Håvard Hovind	Fagområde Kjemisk analyse	Distribusjon Fri
	Geografisk område Norge	Trykket NIVA

Oppdragsgiver(e) Klima- og forurensningsdirektoratet	Oppdragsreferanse
---	-------------------

Sammendrag

Det er foretatt en sammenstilling av analyseresultater for kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr) og totalt organisk karbon (TOC) i ulike typer industrielt avløpsvann. For tre bedrifter er det benyttet lengre serier av parallelle analyser de selv har gjennomført med disse to metodene. Dessuten er det hentet inn vannprøver fra 30 bedrifter, og COD-Cr og TOC ble bestemt for beregning av forholdstallet mellom disse parametrene. Kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr) ved kontroll av utslipp av organisk stoff fra ulike bedrifter kan erstattes med totalt organisk karbon (TOC), men det må benyttes en oksidasjonsmetode som er kraftig nok til å bryte ned stabile organiske forbindelser og partikulært organisk materiale. Det betyr at man for avløpsprøvene må benytte TOC-instrumenter som er basert på katalytisk forbrenning eller tilsvarende effektiv oksidasjon. Det kan ikke etableres et forholdstall mellom kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon som er gyldig for alle typer avløpsvann. Mange bedriftsavløp har et forholdstall som ligger i nærheten av 3, og dette kan benyttes som en rettesnor ved etablering av krav til utslipp av TOC. Ved rutinekontroll kan måling med online utstyr benyttes til automatisk måling av diskrete prøver. Ved fokus på i hvilken grad utslippet påvirker oksygennivået i resipienten må COD-Cr benyttes. Bruk av testkit utstyr til dette reduserer bruken av giftige kjemikalier.

Fire norske emneord	Fire engelske emneord
1. Kjemisk oksygenforbruk	1. Chemical oxygen demand
2. Totalt organisk karbon	2. Total organic carbon
3. Utslippskontroll	3. Effluent control
4. Avløpsvann	4. Effluents

Håvard Hovind
Prosjektleder

Kristin MacBeath
Forskningsleder
ISBN 978-82-577-5804-2

Bjørn Faafeng
Seniorrådgiver

Sammenligning av kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon i industrielt avløpsvann

Forord

Det ble allerede for mange år siden foretatt en sammenligning mellom ulike analysevariabler i forbindelse med kontroll av utslipp fra avløpsrenseanlegg, og dette omfattet biokjemisk oksygenforbruk (BOD), kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr) og totalt organisk karbon (TOC) i kommunalt avløpsvann. Forholdet mellom disse analysevariablene varierte med prøvetypen, for eksempel er det vesentlig høyere forhold for innløpsvannet enn det rensede utløpsvannet. De relativt høye forholdstallene kan nok settes i sammenheng med at det den gang ble benyttet UV / peroksidisulfat som oppslutningsmetode ved bestemmelsen av TOC, og denne er ikke særlig effektiv ved oksidasjon av tungt nedbrytbare forbindelser og partikulært materiale.

Bestemmelse av COD-Cr omfatter bruk av giftige kjemikalier; kaliumdikromat som anses å være kreftframkallende, samt kvikksølv som tilsettes for å redusere interferenser fra høye konsentrasjoner av klorid. Det finnes i markedet kommersielt tilgjengelige testkit systemer som har redusert mengden av disse giftige kjemikaliene betraktelig, og denne metoden er nå vedtatt som ISO-standard. Klima- og forurensningsdirektoratet (Klif) ønsker at det foretas en sammenligning mellom kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon for ulike typer industrielt avløpsvann, med tanke på at den rutinemessige utslippskontroll kan erstatte den mer tidkrevende bestemmelsen av COD-Cr, og om mulig med bruk av automatisert måling med online TOC analysator.

Oslo, 16.12.2010

Håvard Hovind

Innhold

Sammendrag	6
Summary	7
1. Bakgrunn for prosjektet – tidligere undersøkelser	8
1.1 TOC som alternativ til BOD og COD-Cr ved utslippskontroll	9
1.2 TOC ved utslippskontroll av kommunale renseanlegg på Romerike	9
1.3 Vurdering av instrumenter og metoder til bestemmelse av TOC	9
1.4 Vurdering av metoder til bestemmelse av organisk stoff i avløpsvann	10
1.5 Bruken av DOC og STS ved utslippskontroll av kommunalt avløpsvann	10
1.6 Målemetoder for suspendert materiale og COD-Cr i avløpsvann fra treforedling	10
1.7 Miljøreguleringer av norsk treforedlingsindustri	10
1.8 Sammenligning av COD-Cr bestemt etter Norsk Standard og med testkit metode	11
2. Beskrivelse av analysemetoder	12
2.1 COD-Cr (kjemisk oksygenforbruk, dikromatmetoden)	12
2.2 TOC (totalt organisk karbon)	13
2.3 Karbonfraksjoner	14
2.4 Suspendert stoff / glødetap	15
3. TOC-instrumentering	16
3.1 Forbrenningsmetoden	16
3.2 Oksidasjon med peroksodisulfat og UV	16
3.3 Kontinuerlige målemetoder	17
3.4 Deteksjonsmetoder	17
4. Innhenting av avløpsprøver og gjennomføring av analyser	19
5. Resultater	21
5.1 Tilsendte data	21
5.1.1 Kommunalt avløpsrenseanlegg	21
5.1.2 Kjemisk industri	22
5.1.3 Treforedling	25
5.2 Resultater for innhentede prøver	27
5.3 Sammenligning av TOC metoder	29
6. Diskusjon	30
6.1 Flyktige forbindelser	30
6.2 Oppslutningsprosessen	31
6.3 Deteksjon	33

7. Konklusjon	34
8. Litteratur	35
Vedlegg A. Deltakerne i prosjektet ordnet alfabetisk innen hver hovedgruppe	36
Vedlegg B. Resultater for innsendte data fra tre bedrifter	37
Vedlegg C. Analyseresultatene for de innsendte prøvene	45

Sammendrag

Det er i denne rapporten foretatt en vurdering av hvilken informasjon man får ved bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk (COD) samt ulike fraksjoner av organisk karbon. Rapporten gir en oversikt over metoder for oppslutning av karbonforbindelser i vann og den etterfølgende deteksjon av oksidasjonsproduktene. Fordeler og ulemper ved de ulike framgangsmåtene er vurdert. Ulike karbonfraksjoner i vann er definert.

Kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr) kan, ved kontroll av utslipp av organisk stoff fra ulike bedrifter, erstattes med bestemmelse av totalt organisk karbon (TOC), men det må benyttes en oksidasjonsmetode som er kraftig nok til å bryte ned stabile organiske forbindelser og partikulært organisk materiale. I enkelte tilfeller kan det være nødvendig å homogenisere prøvene godt før analyse.

De fleste online instrumentene basert på kontinuerlig måling av TOC i en prøvestrøm er tilpasset analyse av rentvann. Det finnes også kommersielt tilgjengelig instrumenter tilpasset analyse av avløpsvann, men dette er online-instrumenter som automatisk foretar måling av TOC i diskrete prøver. Ved bruk av slike instrumenter til den rutinemessige avløpskontrollen kan man kombinere det med bestemmelse av COD-Cr i parallelle prøver med visse mellomrom, spesielt i de tilfeller der kravene til kontrollen er knyttet til kjemisk oksygenforbruk.

Det kan ikke settes opp et allmengyldig forholdstall for forholdet mellom resultater for kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon som gjelder for alle typer avløpsvann. Dette forholdstallet vil variere med egenskapene til de organiske forbindelser som inngår i prøven, og selve prøvens egenskaper slik som for eksempel hvilke oksiderbare uorganiske forbindelser som er til stede: klorid, svoveldioksid, hydrogensulfid osv. Det betyr at det i en overgangsperiode bør etableres et forholdstall for avløpsvannet for den enkelte bedrift, og i en del tilfeller også for ulike typer utslipp fra samme bedrift.

Svært mange bedriftsavløp har et forholdstall mellom kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon som ligger i nærheten av 3, og kan benytte dette som en rettesnor ved etablering av krav til utslipp av TOC. Utslipp med spesielle egenskaper og som i stor grad påvirkes av andre komponenter enn bare organisk materiale, må etablere egne forholdstall, eller basere seg på analyse av avløpsvannet med hensyn på TOC over en lengre tidsperiode.

Ønsker man et direkte mål for hvilket oksygenbehov avløpet har i resipienten er COD-Cr en egnet kontrollmetode, da denne analysen medbestemmer andre forbindelser enn bare organiske forbindelser som forbruker oksygen. I så fall er det fordelaktig å benytte den standardiserte testkit-metoden (9) der forbruket av giftige kjemikalier er redusert i forhold til de tradisjonelle metodene for bestemmelse av COD-Cr.

Summary

This report is evaluating the information we may get by determining chemical oxygen demand (COD-Cr), and by determining different fractions of organic carbon. The report gives an overview of different methods for digestion of carbon containing compounds in water, and the subsequent detection of the oxidation products. Advantages and disadvantages connected to the different methods have also been evaluated. Different carbon fractions in water are defined.

Chemical oxygen demand (COD-Cr) may, as control parameter for organic compounds in effluents from different industries, be replaced by the determination of total organic carbon (TOC), however, the oxidation method must be effective enough to break down stable organic compounds and particulate matter. In some cases it is necessary to homogenize the samples before analysis.

Most of the online instruments based on continuous measurement of TOC in a sample stream are adapted for analysis of pure water only. However, there are instruments commercially available adapted for analysis of effluents, but these are automated online instruments determining TOC in discrete samples. The application of such instruments for the routine control of effluents may be combined with the determination of COD-Cr at certain intervals, especially in the cases where the requirements are connected to chemical oxygen demand.

It is not possible to establish a universally valid relationship between results for COD-Cr and TOC for all kinds of effluent water. This relationship will vary with the properties of the organic compounds in the sample, and the properties of the sample itself, for example which inorganic compounds capable of oxidation are present: chloride, sulfur dioxide, hydrogensulfide etc. This means that a relationship has to be established for the specific industrial effluent through a certain periode, and in some cases also for different kinds of effluents in the same industry.

For many of the industrial effluents the relationship between COD-Cr and TOC is close to 3, and this may be used as a guide for the establishment of a requirement connected to TOC. Effluents with special properties, which are also influenced by other components than organic material, have to establish a relationship of their own, or to determine the TOC value for this effluent over a long time periode.

When direct information is needed about what oxygen demand the effluent will have in the recipient, COD-Cr is a suitable control parameter, as this method determines all the compounds affecting the oxygen content. In this case it is favourable to use the standardized test kit method (9) where the consumption of poisonous chemicals is reduced compared to the traditional method for determination of COD-Cr.

Title: Comparison of chemical oxygen demand and total organic carbon in industrial effluents
Year: 2010

Author: Håvard Hovind

Source: Norwegian Institute for Water Research, ISBN No.: ISBN 82-577-5804-2

1. Bakgrunn for prosjektet – tidligere undersøkelser

I naturlig vann og avløpsvann finnes organisk karbon bundet i en rekke forskjellige forbindelser, og det foreligger i ulike tilstandsformer: løst, kolloidalt og partikulært. Det finnes metoder som er helt spesifikke for gitte forbindelser, men for å få et bilde av den organiske belastning i en lokalitet benytter vi heller metoder som bestemmer innholdet av uspesifikke organiske forbindelser. De ulike metodene gir forskjellig informasjon, da det er ulike fraksjoner av organisk materiale som blir bestemt, slik at valg av analysevariabel og metode er avhengig av hvilken problemstilling som skal belyses.

Karbonet i de organiske forbindelsene foreligger i ulike oksidasjonstilstander. Mange av forbindelsene kan oksideres ved biologiske eller kjemiske prosesser, slik at biokjemisk oksygenforbruk (BOD) og kjemisk oksygenforbruk (COD) kan brukes til å gi et mål for den organiske belastningen i en vannprøve. Men enkelte meget stabile organiske forbindelser kan vanskelig oksideres på denne måten, eksempel på slike forbindelser er cellulose og klorerte alkylbenzener. Til gjengjeld kan en del uorganiske forbindelser oksideres og gi for høye COD-verdier. Så vel BOD som COD er derfor lite egnet til å angi totalinnholdet av organisk bundet karbon i slike prøver.

Til forskjell fra BOD og COD er totalt organisk karbon (TOC) uavhengig av karbonets oksidasjonstilstand. Andre organisk bundne elementer slik som nitrogen og hydrogen medbestemmes ikke med TOC-metoden. Det samme gjelder enkelte uorganiske forbindelser, som kan bidra til for høye resultater ved bestemmelse av COD. Bestemmelse av TOC er derfor en bedre egnet metode til å angi mengden av organisk materiale i vannprøver enn de tradisjonelle analysevariablene. TOC gir et direkte mål for innholdet av organisk bundet karbon i prøven, og påvirkes ikke av andre oksiderbare forbindelser som medbestemmes med COD-Cr.

Ved rutinemessig kontroll av den organiske belastningen fra avløpsvann ønsker man å ha en relativt enkel metode, og som samtidig gir minst mulig miljømessige problemer. Bestemmelse av COD-Cr omfatter bruk av vesentlige mengder giftige kjemikalier; kaliumdikromat som anses å være kreftframkallende, samt kvikksølv som tilsettes for å redusere interferenser fra høye konsentrasjoner av klorid. Det er riktignok utviklet testkit systemer som har redusert mengden av disse giftige kjemikaliene betraktelig, og det finnes nå en internasjonal standard for denne metoden (9). Det er ønskelig å redusere bruken av disse kjemikaliene mest mulig. Derfor skal det foretas en sammenligning mellom kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon for ulike typer industrielt avløpsvann, med tanke på å redusere bruken av COD-Cr i rutinekontrollen og heller benytte bestemmelse av TOC til dette. Det er også av interesse å vurdere om det finnes egnet utstyr for å foreta en tilnærmet kontinuerlig måling med online TOC analysator.

Tidligere undersøkelser (1-8) indikerer at det for kommunalt avløpsvann er gjennomførbart å gå fra indirekte bestemmelse av organisk stoff i form av kjemisk oksygenforbruk (COD) til direkte bestemmelse av totalt organisk karbon (TOC). Basert på sammenlignende analyser av

ulike typer kommunalt avløpsvann ble det tidligere foreslått TOC-verdier som samsvarer med utslippskrav for BOD / COD. Det er ikke gjennomført noen omfattende undersøkelse av ulike typer industriavløpsvann, slik at en viktig del av dette prosjektet har vært å innhente nødvendig informasjon om forholdet mellom COD og TOC i slike prøvetyper. Det er også innhentet data fra et renseanlegg for kommunalt avløpsvann slik at man sammenligner forholdene for flere typer avløpsvann.

Det er tidligere foretatt en sammenlikning av andre parametre for bestemmelse av organisk stoff i industriavløpsvann. Som rutineparametre ved utslippskontroll av kommunalt avløpsvann er det tidligere anbefalt å benytte løst organisk karbon (DOC) og suspendert stoff (STS). Tilsvarende vurderinger kan foretas også for industriavløpsvann av ulike typer. Dette må ses i forhold til de to Norsk Standard NS 4733 og NS 4760, den første omfatter filtrering med glassfiberfilter type GFA med nominell porevidde 1,2 µm, mens den andre benytter viraduk med poreåpning 70 µm. Avhengig av avløpsvannets type og sammensetning vil svært ulike deler av det partikulære materiale holdes tilbake på disse to filterne. Empiriske korrelasjonsligninger kan etableres i de tilfellene der dette er aktuelt ved at det gjennomføres parallelle bestemmelser mellom NS 4733 og NS 4760 for alle aktuelle avløpstyper ved den enkelte bedrift.

1.1 TOC som alternativ til BOD og COD-Cr ved utslippskontroll

Det ble allerede i 1983 foretatt en sammenligning mellom biokjemisk oksygenforbruk (BOD), kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr) og totalt organisk karbon (TOC) i kommunalt avløpsvann. Det ble benyttet prøver av både innløp til og utløp fra kommunale renseanlegg på Østlandsområdet, og det ble satt opp forslag til TOC-verdier som var samsvarende med utslippskravene for BOD den gangen (1). Forholdet mellom for eksempel COD-Cr og TOC varierte med prøvetypen, forholdstallet var vesentlig høyere for innløpsvannet enn det rensede utløpsvannet. De relativt høye forholdstallene kan nok settes i sammenheng med at det ble benyttet UV / peroksidisulfat som oppslutningsmetode ved bestemmelsen av TOC, og denne er ikke særlig effektiv ved oksidasjon av partikulært materiale.

1.2 TOC ved utslippskontroll av kommunale renseanlegg på Romerike

I en annen rapport er det gjennomført flere sammenligninger mellom COD-Cr, BOD og TOC for kommunalt avløpsvann fra ni kommunale renseanlegg på Romerike, det ble benyttet både inn- og utløpsprøver. Forholdet mellom disse parameterne viser relativt god sammenheng, men varierer en del avhengig av prøvetypen. TOC ble innført som rutinemessig kontrollparameter på avløpsrenseanleggene i dette området etter dette (2).

1.3 Vurdering av instrumenter og metoder til bestemmelse av TOC

En annen rapport som beskriver ulike informasjoner man kan få ved bestemmelse av organisk stoff, inneholder en oversikt over ulike karbonfraksjoner man kan bestemme i vann.

Rapporten gir også en oversikt over ulike oppslutningsmetoder og den etterfølgende deteksjon av oksidasjonsproduktene, og fordeler og ulemper ved de ulike metodene er diskutert. Samme sted er det også gjengitt en oversikt over TOC-instrumenter fra ulike leverandører på den tiden (3). Det påpekes at forbrenningsmetoden er mest effektiv. Utstyr for kontinuerlige målinger i avløpsvann var ikke tilgjengelig på dette tidspunkt.

1.4 Vurdering av metoder til bestemmelse av organisk stoff i avløpsvann

I 1990 ble det gjennomført en sammenligning for avløpsvannet fra fem kommunale rensesanlegg, et meieri, et slakteri og en treforedlingsbedrift. Ved TOC bestemmelsen den gangen ble det benyttet et instrument som var basert på UV / peroksodisulfat oksidasjon, og som ventet fikk man demonstrert at dette ikke er tilstrekkelig effektiv oksidasjonsprosess for kommunalt avløpsvann, og særlig for prøver med høyt innhold av partikulært materiale (4).

1.5 Bruken av DOC og STS ved utslippskontroll av kommunalt avløpsvann

Ved en omfattende undersøkelse av innløps- og utløpsvannet fra de fleste kommunale rensesanleggene i åtte fylker kom man også fram til at UV / peroksodisulfat oksidasjon ikke er tilstrekkelig effektiv for slike prøver. De innsamlete resultatene ble benyttet til å etablere en oversikt over hvilke konsentrasjonsnivåer som er vanlig i ulike typer kommunale rensesanlegg, både for innløpsprøver og for utløpsprøver (5). I denne undersøkelsen ble det anbefalt å benytte løst organisk karbon (DOC) og suspendert tørrstoff (STS) som rutineparametre ved utslippskontrollen. Det ble også anbefalt å differensiere kravene knyttet til utslipp av organisk stoff ved at det tas hensyn til hvilken renseprosess anlegget benytter.

1.6 Målemetoder for suspendert materiale og COD-Cr i avløpsvann fra treforedling

For avløpsvann fra treforedlingsindustrien har det vært gjennomført en vurdering av resultatene man får med to Norske Standarder for bestemmelse av suspendert stoff, NS 4733 foreskriver bruk av glassfiberfilter med nominell porevidde 1,2 μm , mens NS4760 benytter viraduk med poreåpning 70 μm (6). Avløpsvannets type og sammensetning er avgjørende for hvilke deler av det partikulære materiale som holdes tilbake på disse to filtertypene, det er ikke mulig å finne noen entydig korrelasjon mellom disse to metodene, og som er representativ for alle avløpstyper.

1.7 Miljøreguleringer av norsk treforedlingsindustri

Krav til utslipp av organisk stoff fra treforedlingsindustri er som oftest stilt til COD-Cr, men i eldre tillatelser også til BOD (7).

1.8 Sammenligning av COD-Cr bestemt etter Norsk Standard og med testkit metode

Det har også vært foretatt en sammenligning mellom kjemisk oksygenforbruk bestemt i henhold til Norsk Standard, NS 4748, og med både Merck og Hach test kit utstyr (8). Det var meget god overensstemmelse mellom disse to metodene, slik at test kit metoden som benytter vesentlig mindre mengder kaliumdikromat godt kan brukes som et godt alternativ til Norsk Standard NS 4748. Testkit metoden er nå etablert som internasjonal standard (9), og valideringen av denne metoden viser at den er fullt sammenlignbar med de eldre standardiserte metodene (10, 11).

2. Beskrivelse av analysemetoder

2.1 COD-Cr (kjemisk oksygenforbruk, dikromatmetoden)

Kjemisk oksygenforbruk bestemt ved dikromatmetoden angir den mengde oksygen som under betingelser definert i NS-ISO 6060 (10) eller tidligere Norsk Standard NS 4748 (11), forbrukes ved oksidasjon av løst og partikulært organisk stoff, samt andre oksiderbare forbindelser. Metoden gir et tilnærmet mål for det totale oksygenforbruket ved fullstendig oksidasjon av de oksiderbare forbindelser i prøven. Dette gjelder naturlige vannprøver og kommunalt avløpsvann, mens enkelte industriavløp med tungt oksiderbart materiale kan gi noe mindre utbytte. Dikromatmetoden skiller ikke mellom biologisk nedbrytbart og biologisk resistent materiale.

Under de betingelser som er angitt i Norsk Standard blir de aller fleste organiske forbindelser fullstendig oksidert. Unntatt er forbindelser med visse kjemiske strukturer (for eksempel pyridin-strukturer og kvaternære nitrogenforbindelser). Flyktige hydrofobe forbindelser (for eksempel flyktige løsemidler) kan lett fordampe og således unngå å bli oksidert. Eksempelvis oksideres aromatiske hydrokarboner og pyridin bare delvis, og endel andre lett flyktige forbindelser kan også forsvinne ut av reaksjonsblandingen ved fordampning før de blir oksidert.

Denne metoden er følsom overfor noen interferenser, spesielt kan enkelte uorganiske forbindelser oksideres av dikromat og dermed gi for høye resultater. Dette gjelder i første rekke høyere konsentrasjoner av klorid, men uorganiske reduksjonsmidler slik som nitritter, sulfider og toverdige jern, i tillegg til bromider, iodider og svoveldioksid gir også systematisk for høye COD-verdier. Det har allikevel vært en akseptert praksis å inkludere oksygenforbruket forårsaket av slike forbindelser som en del av den totale DOC-verdien for prøven. Kloridinnholdet skal i henhold til Norsk Standard ikke overskride 1000 mg/l. Interferens fra klorid kan reduseres gjennom tilsetning av kvikksølv(II)sulfat som binder kloridionene i et kvikksølvkloridkompleks, men dette eliminerer ikke kloridinterferensen fullstendig.

Eksempler på hvor mye disse uorganiske forbindelsene kan bidra med til oksygenforbruket er angitt i tabellen nedenfor. Som det framgår av denne vil hydrogensulfid bidra meget sterkt til å gi systematisk høye oksygenforbruk. Oksidasjonen av disse forbindelsene blir ikke registrert ved bestemmelse av TOC.

1 mg/l Fe^{++}	krever 0,14 mg/l oksygen
1 mg/l Cl^-	krever 0,23 mg/l oksygen
1 mg/l NO_2^-	krever 0,35 mg/l oksygen
1 mg/l SO_2^-	krever 0,25 mg/l oksygen
1 mg/l H_2S	krever 1,55 mg/l oksygen

Prinsippet for metoden er at en prøve tilsettes svovelsyre med sølvsulfat som katalysator og en kjent mengde kaliumdikromat som oksidasjonsmiddel, samt kvikksølv(sulfat som skal dempe kloridinterferens. Prøven kokes ved 148 °C med tilbakesløpskjøler i 2 timer.

Svovelsyrens konsentrasjon under kokingen er ca 9,5 mol/l. En del av dikromaten reduseres av oksiderbart materiale i prøven, og overskuddet av dikromat kan bestemmes ved titrering med jern(II)løsning. Mengden dikromat som reduseres under oksidasjonen påvirker løsningsfargen slik at man alternativt kan bestemme reduksjonen av dikromat fotometrisk. Kjemisk oksygenforbruk beregnes deretter ut fra den forbrukte mengde dikromat som er gått med til oksidasjonen. Metoden er anvendbar for vann med COD-verdi mellom 30 og 700 mg/l, ved høyere verdier må prøven fortynnes.

Det blir stadig færre laboratorier som bestemmer COD-Cr etter den tradisjonelle metoden for Norsk Standard, mens det er stadig flere som har gått over til test kit metoden (9). En validering av test kit metoden (8) viste at det er meget god overensstemmelse med metoden slik den er beskrevet i Norsk Standard. Denne metoden kan benyttes for COD-verdier opp til 1000 mg/l, og ned til 15 mg/l ved titrimetrisk bestemmelse (eventuelt ned til 6 mg/l med fotometrisk bestemmelse).

Den største begrensning ved tolkning av resultatene for COD-Cr er at den er uegnet til å skille mellom biologisk resistent og biologisk nedbrytbart organisk stoff. Analysemetoden gir heller ingen informasjon om hvor hurtig nedbrytningen av de biologisk tilgjengelige materialet vil foregå under de betingelser som finnes ute i resipienten. Hvis man ønsker denne type informasjon vil BOD være den best egnede metoden.

2.2 TOC (totalt organisk karbon)

En vanlig framgangsmåte for bestemmelse av TOC er som følger. Prøven i prøveglasset blir tilsatt fosforsyre og gjennomboblet i 4 minutter for å drive av uorganisk karbon. Dette blir gjort automatisk på prøvekarusellen. Den ferdig forbehandlede prøven blir injisert i et kvartsrør fylt med platinakatalysator hvor temperaturen er 680 °C eller høyere. Karbonforbindelsene oksideres til CO₂, som blir ført til en NDIR-detektor (non-dispersive infrared detector) ved hjelp av syntetisk luft eller en annen gass som bæregass. Her blir konsentrasjonen av karbondioksid bestemt, og ut fra dette igjen hvor mye karbon det var i vannprøven. Ulike framgangsmåter er ytterligere beskrevet i avsnitt 3.1.

En annen meget utbredt metode er oppslutning med UV/peroksoedisulfat. For å illustrere forskjellen i resultater mellom disse to TOC-metodene ble også denne metoden benyttet for noen prøver i dette prosjektet. Prøven surgjøres med fosforsyre og gjennombobles med nitrogen for å fjerne uorganisk karbon. OBS! Flyktig organisk karbon kan også bli fjernet ved denne behandlingen! Den gjennomboblete prøven tilsettes en løsning av natriumperoksoedisulfat, og UV-bestråles. Organiske karbonforbindelser oksideres til CO₂, som blir kvantitativt målt med en NDIR-detektor. En mer omfattende beskrivelse er gitt i avsnitt 3.2.

For å få et bilde av andelen organiske forbindelser i den partikulære del av prøven kan også TOC bestemmes i det frafiltrerte materialet. Tørr prøve veies inn i tinnkapsler som forbrennes i oksygenmettet heliumgass ved ca. 1800 °C. Ved hjelp av katalysatorer vil forbrenningen bli fullstendig. Overskudd av oksygen fjernes ved hjelp av kobber ved ca. 650 °C. Her reduseres også nitrogenoksyd til N₂-gass. Forbrenningsgassene passerer deretter en kromatografisk kolonne, og N₂- og CO₂-gassene detekteres i en varmetrådsdetektor. Arealet under toppene

integreres, og integralverdiene behandles av et PC-program. Resultatene regnes ut i prosent og skrives ut.

2.3 Karbonfraksjoner

Det finnes ingen metoder der TOC kan bestemmes direkte ved én enkelt operasjon. TOC blir bestemt etter to eller flere målinger, eventuelt ved en måling etter at uorganisk karbon er fjernet på forhånd. Ulike framgangsmåter er benyttet i de mange instrumentene som finnes på markedet.

Som en følge av dette blir analyseresultatene til en viss grad avhengig av hvordan man definerer de ulike fraksjoner av total karbon (TC). En praktisk inndeling kan baseres på følgende definisjoner:

- Uorganisk karbon (IC – inorganic carbon) omfatter karbonater, bikarbonater og løst karbondioksid.
- Totalt organisk karbon (TOC – total organic carbon) omfatter alt karbon som er kovalent bundet i organiske molekyler.
- Løst organisk karbon (DOC – dissolved organic carbon) er den fraksjonen av TOC som passerer gjennom et membranfilter med nominell porevidde 0,45 µm.
- Ikke-løst organisk karbon (NDOC – nondissolved organic carbon) omtales også som partikulært organisk karbon, og er den fraksjonen av TOC som holdes tilbake på et membranfilter med nominell porevidde 0,45 µm.
- Flyktig organisk karbon (POC – purgeable organic carbon) er den fraksjonen som lar seg fjerne fra en vandig løsning ved gjennombobling med en egnet gass (oksygen eller nitrogen) under nærmere angitte betingelser.
- Ikke-flyktig organisk karbon (NPOC – nonpurgeable organic carbon) er den TOC-fraksjonen som blir tilbake etter at gass er boblet gjennom prøven.

I enkelte vannprøver utgjør uorganisk karbon en forholdsvis stor del av karbonforbindelsene. Det er derfor viktig å fjerne dette fullstendig før TOC bestemmes. Mange karbonanalytatorer er basert på at prøven blir tilsatt syre, slik at $\text{pH} < 2$. Karbonater og bikarbonater overføres dermed til karbondioksid som kan drives ut av løsningen ved gjennombobling med gass. Dette kan gjøres før prøven injiseres i instrumentet, men det finnes også utstyr der denne prosessen foregår inne i selve instrumentet. I det siste tilfellet kan prøvens innhold av uorganisk karbon bestemmes direkte. Den første framgangsmåten har den svakhet at eventuelle flyktige organiske forbindelser kan forsvinne helt eller delvis ved gjennomboblingen.

2.4 Suspendert stoff / glødetap

Det partikulære materiale i avløpsprøver kan bestemmes etter filtrering. Prøven filtreres gjennom et glassfiberfilter Whatman GF/C som på forhånd er glødet i 2 timer ved 480 °C og veid på analysevekt. Også Whatman GF/F kan brukes etter denne metoden. Filteret med frafiltrert materiale tørkes ved 105 °C og veies. Det suspenderte tørrstoffet i prøven representeres ved filterets vektøkning. Filteret glødes ved 480 °C og gløderesten bestemmes gjennom veiing. Vektreduksjonen ved glødingen er glødetapet og gir et bilde av den andelen organiske forbindelser som finnes i det partikulære materialet. Disse analysene ble ikke vurdert i denne undersøkelsen.

3. TOC-instrumentering

Det finnes en rekke framgangsmåter for å overføre karbon i organisk stoff til karbondioksid. De mest anvendte er pyrolyse, våtkjemisk og fotokjemisk oksidasjon. De to siste metodene benyttes gjerne i kombinasjon i flere av instrumentene som finnes på markedet.

3.1 Forbrenningsmetoden

En liten porsjon av prøven sprøytes inn i et oppvarmet reaksjonskammer, som er pakket med en oksiderende katalysator. Vannet fordampes og organiske forbindelser oksideres til karbondioksid og vann, mens uorganiske karbonater og bikarbonater spalter av karbondioksid. Gassblandingen fraktes med en bæregass til detektoren, hvor konsentrasjonen av karbondioksid måles. Siden det er total karbon som bestemmes ved denne framgangsmåten, må uorganisk karbon bestemmes separat, og TOC beregnes som differansen mellom disse.

Alternativt kan uorganisk karbon overføres til karbondioksid ved tilsetning av syre, og fjernes ved avdriving med en egnet bæregass før prøven sprøytes inn i forbrenningskammeret. Prøven inneholder i dette tilfelle bare ikke-flyktig organisk karbon (NPOC) og en separat bestemmelse av den flyktige fraksjonen (POC) kan være nødvendig for å oppnå riktig TOC-verdi.

Pyrolyse er uten tvil den mest effektive metoden for kvantitativ nedbrytning av organisk materiale. Forbrenningen utføres gjerne ved temperaturer på 800 °C eller mer – i nærvær av oksyngengass og metalloksider (katalysatorer – for eksempel koboltoksid, kopperoksid eller mangandioksid). Denne framgangsmåten kan bare benyttes for små mengder prøve og mangler derfor den følsomhet som er nødvendig for bestemmelse av lave karbonkonsentrasjoner (som i ”rene” vannprøver). Metoden er godt egnet for kommunalt avløpsvann og for industriavløp, hvor det er relativt høyt innhold av organisk stoff. Nøyaktigheten er gjerne avhengig av partikkelstørrelsen og mengden av partikler, fordi det brukes sprøyter med liten åpning til injeksjon av prøven i instrumentet. Homogenisering av prøven kan derfor være påkrevet.

3.2 Oksidasjon med peroksodisulfat og UV

De våtkjemiske metodene er basert på at organiske forbindelser oksideres med peroksodisulfat i surt miljø. Som regel utføres dette i kombinasjon med UV-stråling eller oppvarming, for å gjøre oksidasjonen mest mulig fullstendig. Større følsomhet oppnås ved å øke prøvevolumet, og metoden er derfor godt egnet til bestemmelse av organisk karbon i lave konsentrasjoner.

Strålingskilden er gjerne plassert i et reaksjonskammer på en slik måte at en blanding av prøven og oksidasjonsmiddelet befinner seg i et tynt sjikt rundt UV-lampen. I enkelte instrumenter pumpes prøven kontinuerlig gjennom reaksjonskammeret sammen med en strøm av peroksodisulfat og bæregass, mens det hos andre er mulig å stoppe prøvestrømmen i reaksjonskammeret en viss tid for å øke oksidasjonseffekten. Prøvene kan introduseres automatisk med en prøveveksler, eller injiseres manuelt med en sprøyte. Karbondioksidet som

dannes ved oksidasjonen, drives ut av løsningen og inn i detektoren hvor konsentrasjonen måles. Dette er en mindre kraftig oksidasjonsmetode enn pyrolyse, og tungt nedbrytbare organiske forbindelser (for eksempel cellulose og klorerte alkylbenzener) kan ikke alltid bestemmes kvantitativt med denne metoden.

Strålingens intensitet reduseres kraftig når UV-lampen blir gammel, noe som fører til langsom og ufullstendig oksidasjon. Lignende effekt får man ved bestråling av sterkt turbide prøver. Store organiske partikler eller komplekse molekyler – som tanniner, ligniner og humussyrer – kan oksideres langsomt, fordi selve oksidasjonsprosessen med peroksodisulfat har begrenset hastighet. Siden det er så mange faktorer som påvirker oksidasjonsgraden, bør denne kontrolleres med modellforbindelser som er representative for prøven.

3.3 Kontinuerlige målemetoder

Det finnes noen produsenter av online utstyr der TOC kan måles kontinuerlig, men dette gjelder i utgangspunktet rent vann. For eksempel finnes instrumenter basert på måling av konduktivitet før og etter oksidasjon av prøven, men denne metoden egner seg bare til bestemmelse av TOC i rene vannprøver. Andre instrumenter som er basert på måling av UV-absorpsjon ved gitte bølgelengder før og etter oksidasjonen skal også kunne brukes til avløpsvann, men partikulært materiale kan sette visse begrensninger.

Dessuten finnes det en del instrumenter som ikke måler kontinuerlig, men benytter kjente teknikker som analyserer 4 – 10 prøver pr. time. Dette er de samme teknikkene som benyttes til rutineanalyser på laboratoriet, og her benyttes både oppslutning med UV/peroksodisulfat og katalytisk forbrenning ved høyere temperatur.

Det instrumentet som kanskje er best egnet til online måling av TOC i diskrete prøver i avløpsvann er sannsynligvis et der oksidasjonsprosessen er basert på bruk av ozon og hydroksylradikaler. Dette skal kunne håndtere prøver med meget høyt saltinnhold uten problemer, samt partikler opp til 2 mm i diameter, ifølge produsenten.

3.4 Deteksjonsmetoder

For å bestemme karboninnholdet i en prøve må de organiske forbindelsene først brytes ned til enkle molekyler som kan bestemmes kvantitativt. Det finnes bare to slike forbindelser som er praktisk anvendelige til formålet: karbondioksid og metan. Karbondioksid er sluttproduktet ved oksidasjon av de organiske forbindelsene i prøven, mens metan kan dannes ved en etterfølgende katalytisk reduksjon av karbondioksid i nærvær av hydrogen. Metan krever et ekstra trinn i analyseprosessen, men kan måles med flammeionisasjonsdetektor (FID), som er meget følsom og dessuten lineær over et meget stort konsentrasjonsområde.

Karbondioksid måles som regel direkte ved non-dispersiv infrarød spektrometri (NDIR), men signalet er ikke lineært i det konsentrasjonsområdet som er aktuelt for vannprøver. Manglende linearitet gjør det nødvendig å kalibrere instrumentet for å kunne bestemme innholdet av karbon i prøvene. De datasystemene som er innebygget i dagens karbonanalyser reduserer behovet for kalibreringskurver. Man må allikevel analysere en rekke kalibreringsløsninger rutinemessig for å kontrollere at utregningen er tilstrekkelig nøyaktig i hele måleområdet.

Benyttes arealet under signalet istedenfor høyden, blir kalibreringskurven i mange tilfeller lineær.

Måling av elektrisk motstand er en alternativ deteksjonsmetode som benyttes i noen få instrumenter til å bestemme mengden karbondioksid som dannes ved oksidasjonen. Metoden er basert på måling av den spesifikke motstand i vannprøven før og etter oksidasjonen. Reduksjonen i vannets elektriske motstand benyttes som et direkte mål for mengden karbondioksid dannet under oksidasjonen. Målingen som utføres direkte i prøven har klare begrensninger på grunn av den store forskjell det kan være i motstanden hos ulike vannprøver. Ved å drive det dannede karbondioksidet over fra prøven til en ren vannfase hvor målingen kan utføres, blir bestemmelsen mer presis. Egner seg bare for rene vannprøver.

I tillegg til disse metodene finnes også automatiserte systemer som er basert på syre-base egenskapene til karbondioksid. Det dannede karbondioksid løses i en vannfase som inneholder fenolftalein. Dermed øker pH i løsningen, og konsentrasjonen av den lilla formen av fenolftalein øker tilsvarende. Denne fargen måles fotometrisk og benyttes til å beregne innholdet av organisk karbon i prøven.

Instrumenter basert på måling av UV-absorpsjon før og etter oksidasjonen kan også brukes til avløpsvann, men kan ha begrensninger i forhold til prøvens innhold av partikulært materiale.

4. Innhenting av avløpsprøver og gjennomføring av analyser

Bedriftene som ble kontaktet om prøvetaking ble delt inn i tre hovedgrupper: treforedling, kjemisk industri og næringsmiddelbedrifter. Det ble tatt sikte på å inkludere flest mulig bedrifter innen hver hovedgruppe, slik at datamaterialet som skulle brukes til beregning av forholdstallet mellom COD-Cr og TOC skulle bli så omfattende som mulig. Som et ledd i prosessen med å få kontakt med flest mulig aktuelle bedrifter ble også bransjeinstusjoner slik som for eksempel Papirindustriens Forskningsinstitutt og Tine Meierier sentralt kontaktet.

I Vedlegg A til rapporten er det gjengitt en liste over de bedrifter som til syvende og sist deltok i denne undersøkelsen. De er sortert alfabetisk innen hver hovedgruppe. Ettersom noen av bedriftene som er med i denne undersøkelsen har gitt uttrykk for at de ønsket å være anonyme i rapporten, er hver enkelt bedrift tildelt en tallkode. Denne koden blir bare gitt til den enkelte deltaker, og i tillegg får Klif tilsendt en liste over deltakerne og deres tallkode.

For å få tilstrekkelig mange prøver, og for å få litt variasjon i prøvenes sammensetning, ble deltakerne bedt om å ta fem prøver på forskjellige dager (meieriene ble bedt om å ta prøver fra bare tre forskjellige dager). Der det var flere prøvetakingspunkter i bedriften ble det tatt ut prøver fra hvert av disse punktene. Det var svært ulik praksis med hensyn til hvordan prøvene ble behandlet etter prøvetaking. Deltakerne samlet inn alle prøvene fra bedriften før de ble sendt inn til NIVA. De ble bedt om å oppbevare prøvene i kjøleskap mellom prøvetaking og innsendelse, med mindre de konserverte prøvene med syre, eller dypfrysede prøvene. Disse forskjellene mellom de enkelte bedriftene når det gjelder konservering av prøvene har ingen praktisk betydning for dette prosjektet, da prøvene ble splittet opp i delprøver til de enkelte analysene ved ankomst til NIVA, og eventuelt konservert før de ble sendt til analyse. Det er først og fremst forholdet mellom COD-Cr og TOC i den enkelte prøve som er av interesse her, og ikke nødvendigvis hvor representativ prøven er for det enkelte prøvetakingspunktet.

Fra tre bedrifter ble det mottatt dataserier med resultater fra parallelle bestemmelser av kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon i avløpsvann de selv hadde gjennomført over en lengre tidsperiode. Disse resultatene er bearbeidet for seg da disse gir en god illustrasjon av hvordan variasjonene i resultatene til COD-Cr og TOC slår ut over tid ved ett og samme prøvetakingspunkt.

I første rekke skulle COD-Cr og TOC bestemmes for alle prøvene. Men for noen prøver ble det også utført analyser med to ulike instrumenter som er basert på prinsippielt forskjellige metoder for bestemmelse av TOC for å illustrere forskjellen mellom disse. I utgangspunktet ble alle TOC-analysene utført med katalytisk forbrenning ved 680 °C, men i tillegg ble noen prøver også analysert med et instrument basert på UV / peroksidisulfat oppslutning. For å redusere problemer knyttet til partikulært materiale ble prøvene filtrert før analyse med disse to instrumentene, eventuelle forskjeller er da kun knyttet til oksidasjonseffekten til metodene.

Når det gjelder bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk var det i utgangspunktet tenkt at man skulle benytte metoden som er gitt i Norsk Standard NS-ISO 6060 (10), men de fleste laboratorier benytter i dag test kit systemer (9) med små volum av prøver og kjemikalier i

forhold til det som benyttes ved bruk av Norsk Standard. Dessuten er det tidligere dokumentert (8) at testkit metoden gir meget god sammenlignbarhet med Norsk Standard, slik at vi derfor valgte å benytte testkit ved disse bestemmelsene.

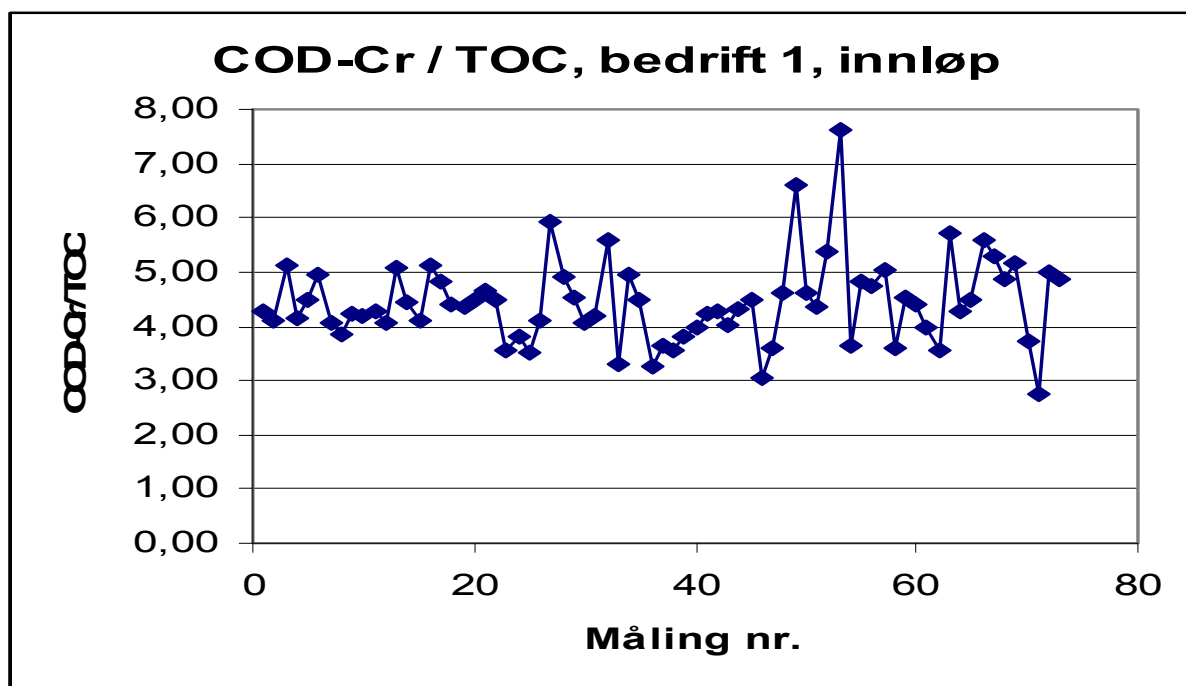
5. Resultater

5.1 Tilsendte data

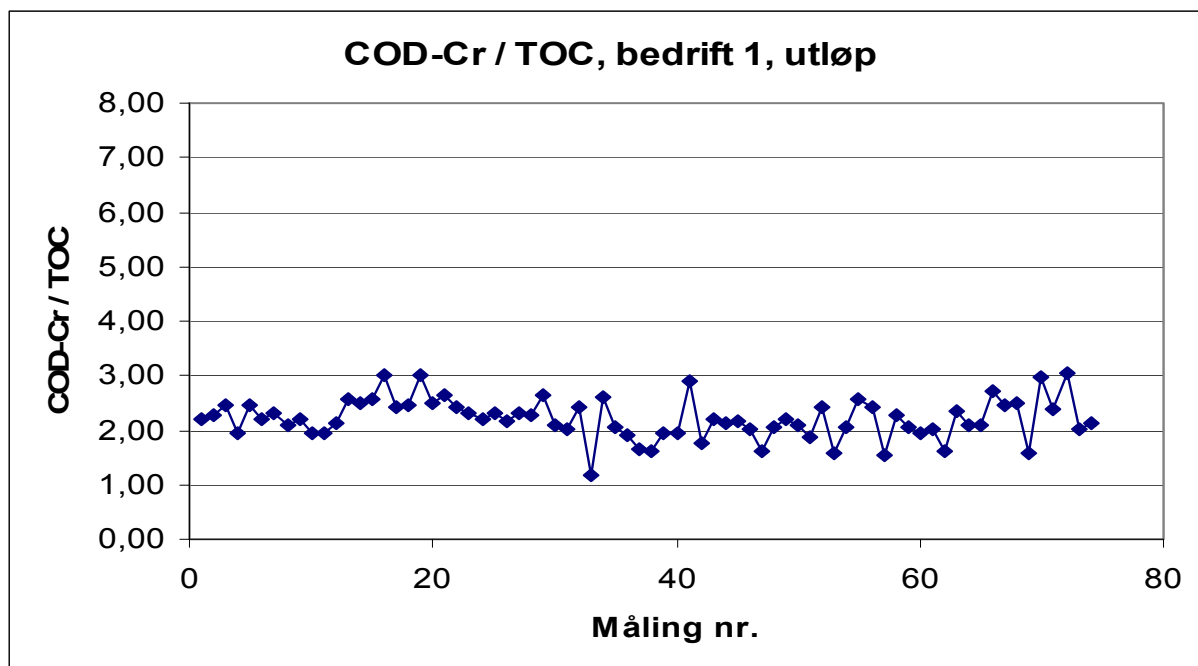
Det ble mottatt resultater fra sammenlignende målinger mellom kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon fra tre forskjellige bedrifter. Felles for alle tre bedriftene er at de benyttet en testkit metode til bestemmelse av COD-Cr. Det finnes i dag en ISO standard for denne metoden, ISO 15705 (9), og det har vært gjort sammenlignende målinger (8) mellom denne test-kit metoden og den tidligere Norske Standard, NS 4748 (11), som har vist at det er meget god overensstemmelse mellom disse to metodene. Fordelen med ISO 15705 er at forbruket av kjemikalier under bestemmelsen er langt mindre enn med NS 4748 og tilsvarende metoder. Alle tre bedriftene benyttet katalytisk forbrenning ved bestemmelse av TOC, og selv om instrumentene ved de tre laboratoriene var fra forskjellige produsenter antar vi at de gir tilstrekkelig sammenlignbare resultater.

For å synliggjøre variasjonene i avløpsprøvene er selve forholdstallet mellom COD-Cr og TOC plottet som funksjon av tidspunktet for prøvetaking for alle tre datasettene. Dessuten er det for alle figurene benyttet samme skala på y-aksen som framstiller forholdstallet, slik at man lettere kan sammenligne forholdstallet for ulike utslippsprøver. Disse resultatene er vist i figurene 1 - 9.

5.1.1 Kommunalt avløpsrenseanlegg



Figur 1. Forholdstallet COD-Cr / TOC for innløpsprøver fra et kommunalt renseanlegg.



Figur 2. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utløpsprøver fra et kommunalt renseanlegg.

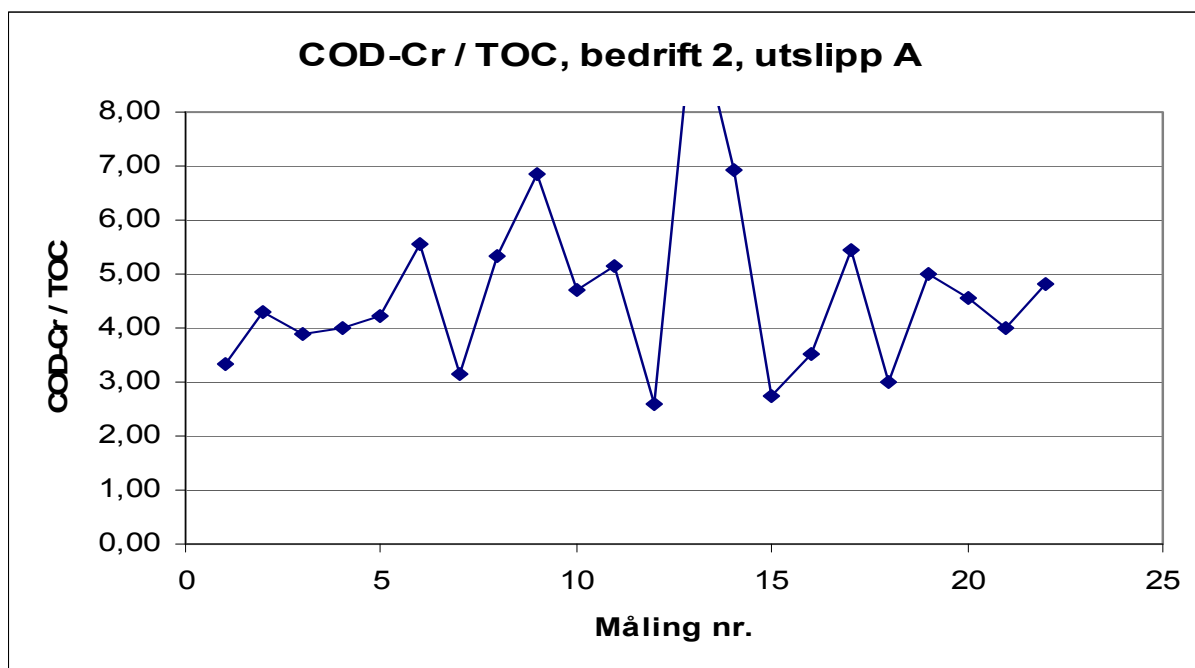
To lengre dataserier med resultater fra både innløps- og utløpsprøver ble mottatt fra et kommunalt avløpsrenseanlegg, forholdstallet mellom COD-Cr og TOC for disse seriene er grafisk framstilt i figur 1 og figur 2. Som det framgår av disse to figurene er det stor forskjell i forholdstallet for disse to prøvetypene, innløpsprøvene har et forholdstall (4,4) som er dobbelt så høyt som for utløpsprøvene (2,2). Det må antas at det i tillegg til det organiske materiale i prøvene også er en vesentlig større mengde oksiderbart uorganisk materiale tilstede i innløpsprøvene sammenlignet med utløpsprøvene.

Ved å sammenligne figur 1 og figur 2 ser man også at det er vesentlig større variasjon over tid i forholdstallet til innløpsprøvene enn tilfellet er for utløpsprøvene, dette gjenspeiles også i standardavviket som er dobbelt så stor for innløpsprøvene sammenlignet med utløpsprøvene (se tabell 1). Forholdstallet til utløpsprøvene er ganske stabilt over en lang tidsperiode, og skulle egne seg godt til å etablere krav til TOC-konsentrasjonen i utslipp fra denne type renseanlegg.

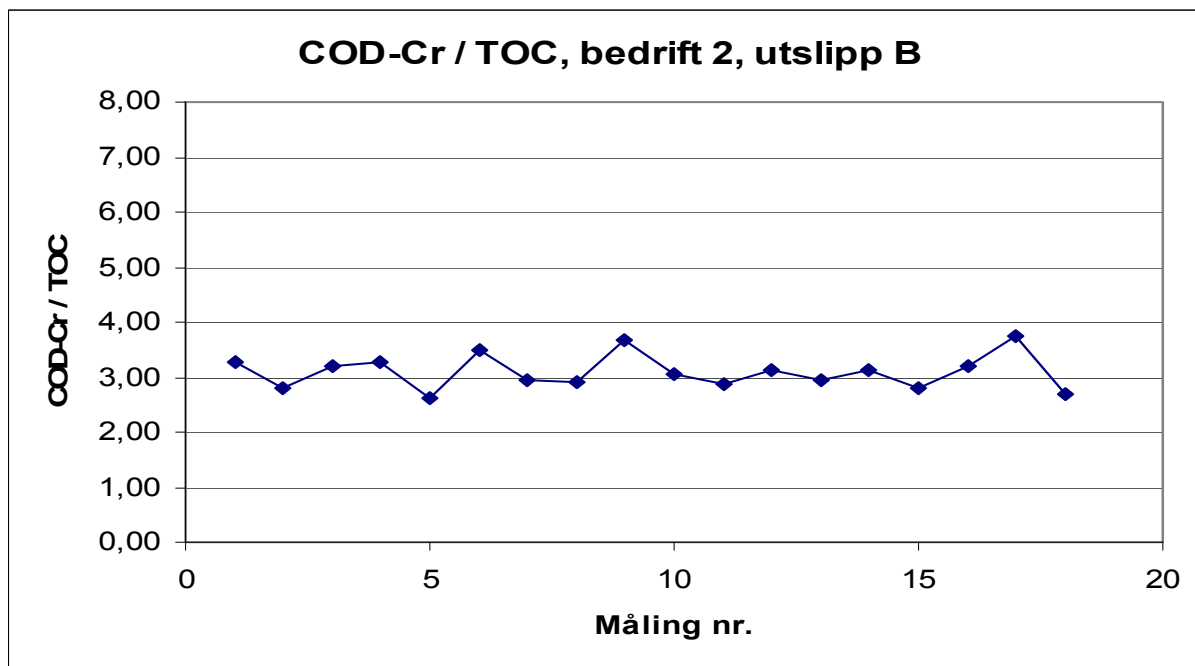
5.1.2 Kjemisk industri

Kjemisk industri er representert ved en petrokjemisk bedrift, og det er mottatt resultater for tre forskjellige utslipp fra denne bedriften. Det er en del forskjeller mellom de tre utslippene. Det er strengt tatt ikke-flyktig organisk karbon (NPOC), og ikke TOC, som er bestemt for disse prøvene ettersom alle prøvene ble filtrert før bestemmelse av organisk stoff. Også COD-Cr ble bestemt i filtrerte prøver, slik at det er fullt mulig å sammenligne disse to

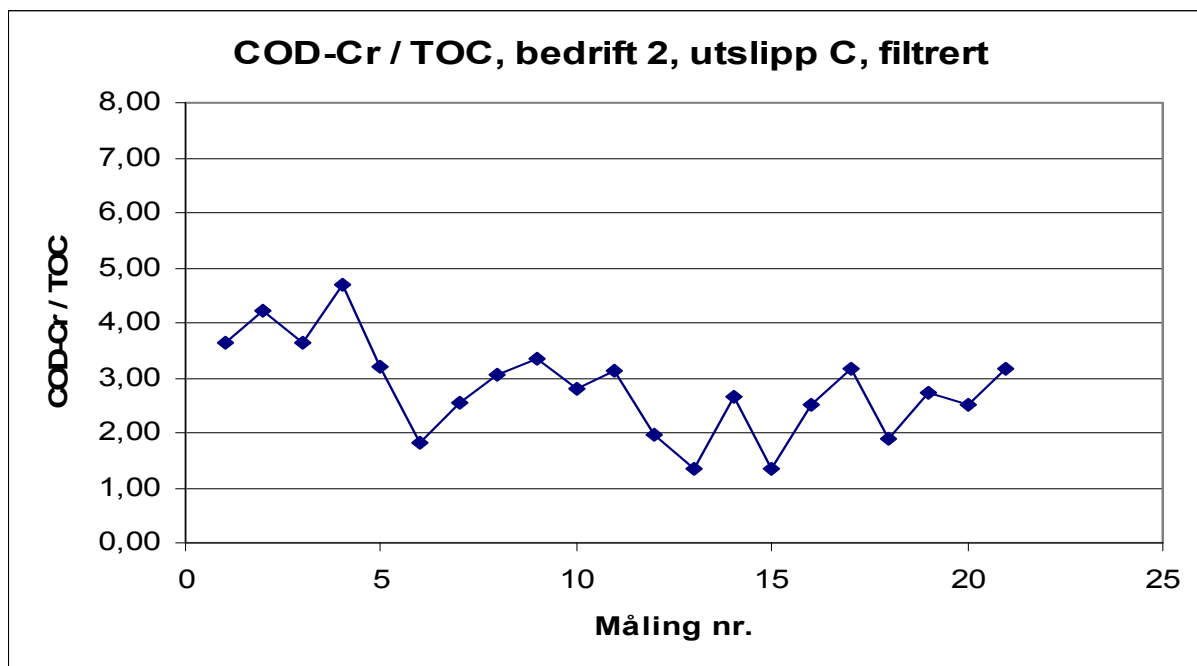
analysemetodene også i dette tilfellet. Forholdstallet mellom COD-Cr og TOC er vist i figurene 3 – 5.



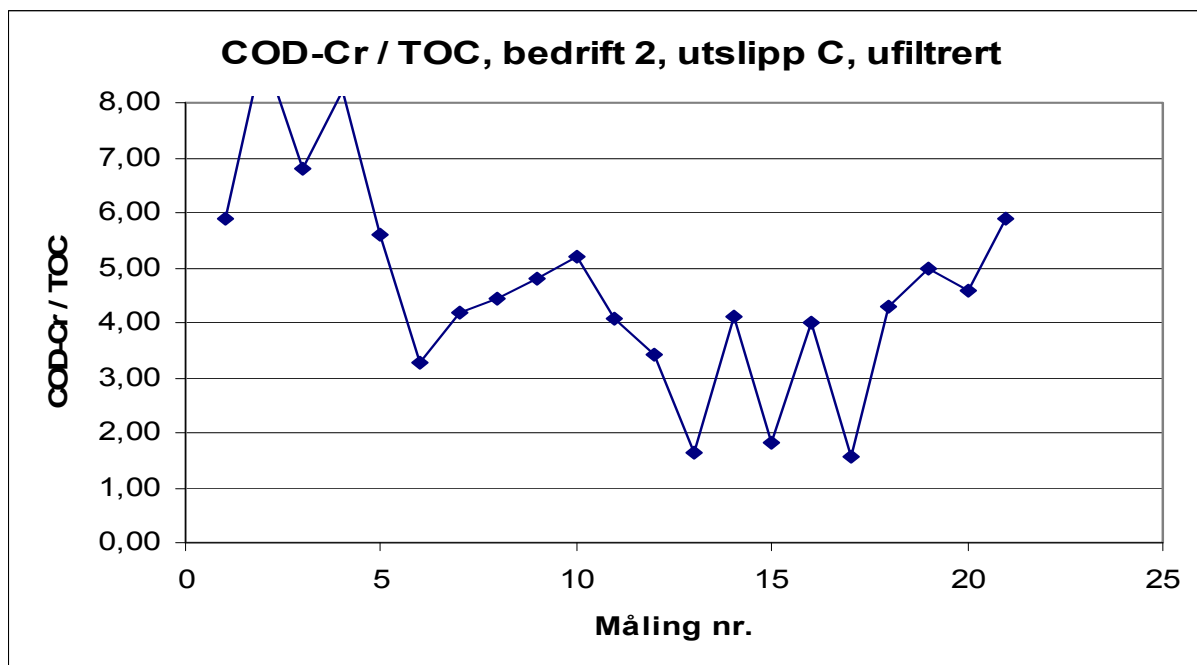
Figur 3. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utslippsprøve A fra et oljeraffineri. Prøven er spesielt påvirket av sjøvann.



Figur 4. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utslippsprøve B fra et oljeraffineri.



Figur 5. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utslippsprøve C fra et oljeraffineri. Prøvene er filtrert før bestemmelse av COD-Cr og TOC.



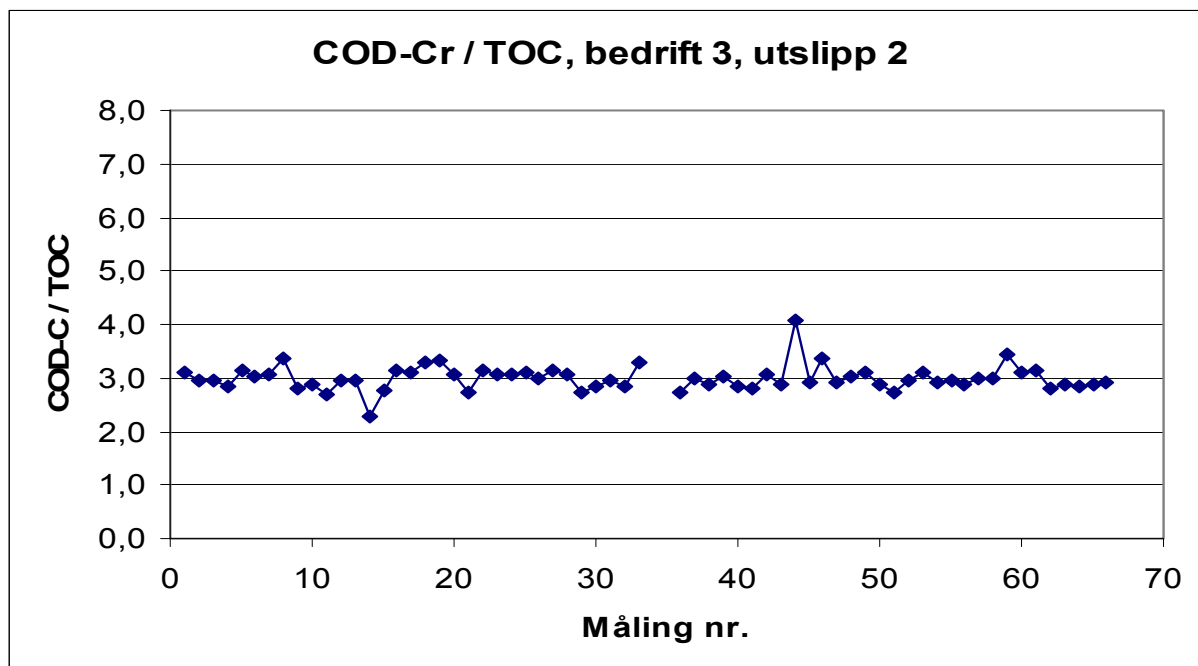
Figur 6. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utslippsprøve C fra et oljeraffineri. Prøvene er filtrert før bestemmelse av organisk karbon, mens hel prøve ble benyttet ved bestemmelse av COD-Cr.

Utslipp merket A er sterkt påvirket av sjøvann og disse prøvene ble derfor fortynnet 1:10 for bestemmelse av COD-Cr, mens NPOC ble bestemt i ufortynnet prøve. Figur 3 viser at forholdstallet varierer svært mye fra gang til gang, og dette kan ha sammenheng med prøvenes sterkt varierende innhold av klorid. Forholdstallet for prøve B (figur 4) er meget stabilt over tid, og på grunn av det høye innholdet av organisk materiale i disse prøvene ble de fortynnet 1:5 for bestemmelse av NPOC, og 1:2 for bestemmelse av COD-Cr.

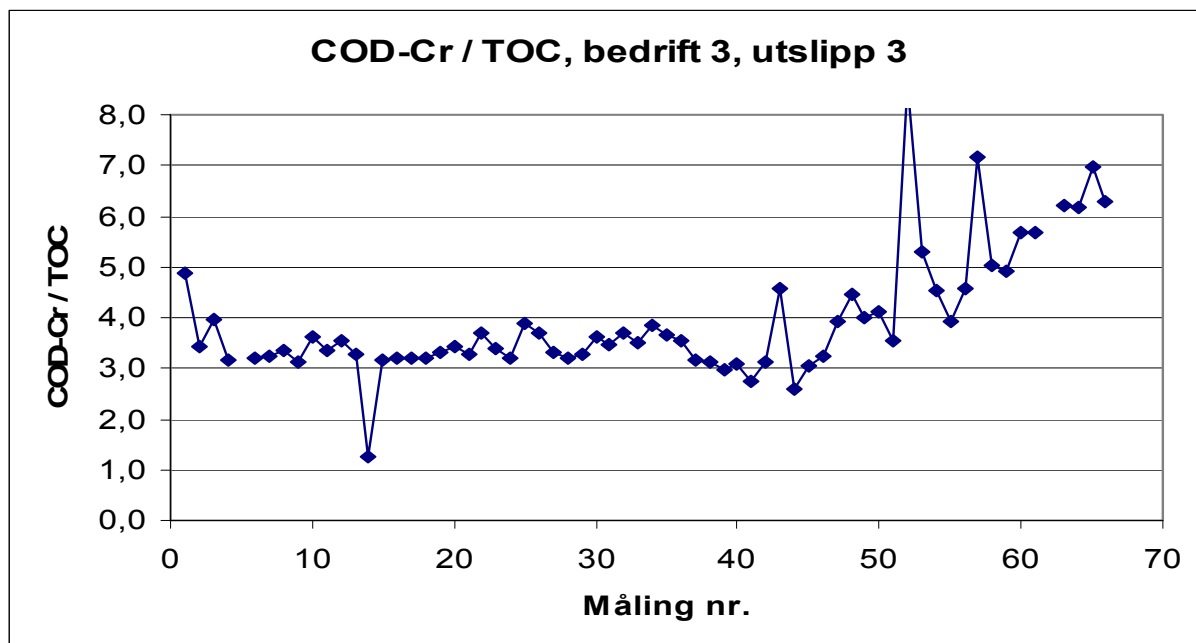
For utslipp C er det foretatt beregning av forholdstallet der COD-Cr er bestemt i både filtrert (figur 5) og ufiltrert prøve (figur 6). Ved sammenligning av disse to figurene ser vi at det er en klar forskjell mellom disse to tilfellene, forholdstallet for de filtrerte prøvene ligger gjennomgående lavere enn de ufiltrerte. Her vil partikulært materiale fjernes, og oksiderbare gasser som SO_2 mer eller mindre fjernes under filtreringsprosessen. Det er nå avklart at det var spesielt høyt innhold av SO_2 i perioden da de fem første prøvene av serie merket C ble analysert, ved filtrering forsvinner det meste av denne gassen. Det er samme mønster i figur 5 og 6. Man kan også tenke seg at dette mønsteret delvis har sammenheng med at COD-Cr i den ufiltrerte prøven medbestemmer mer partikulært bundet karbon enn hva tilfelle er med TOC, fordi TOC instrumentet har relativt trange dyser som slipper gjennom bare mindre partikler.

5.1.3 Treforedling

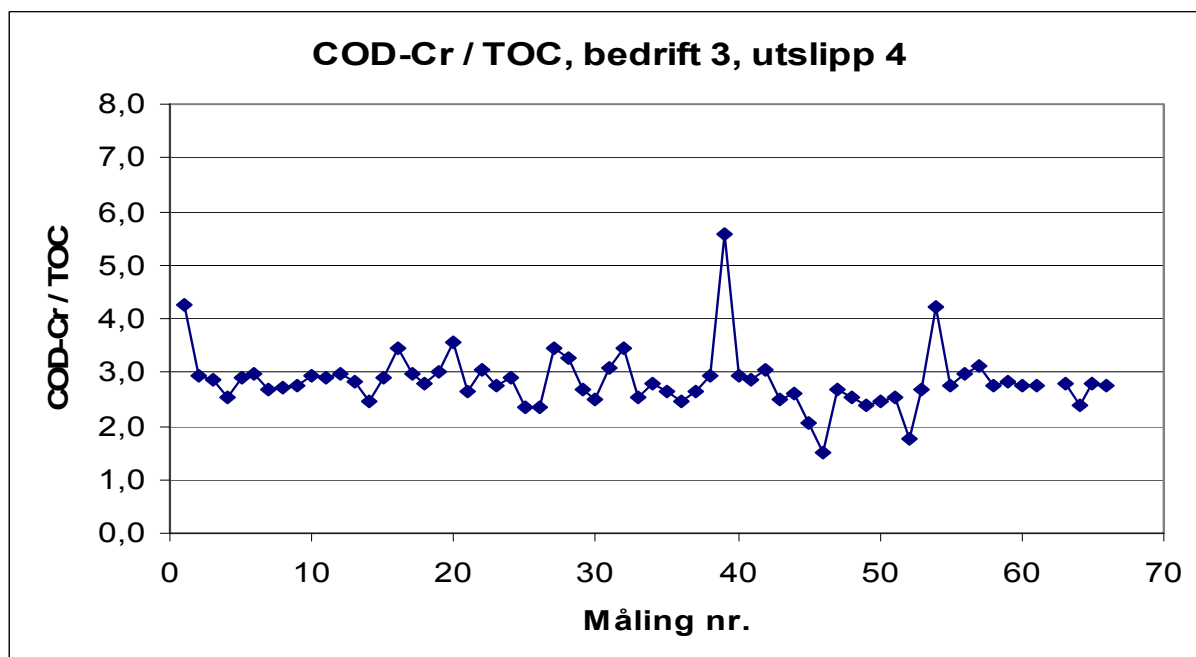
Fra en treforedlingsbedrift ble det mottatt resultater fra tre forskjellige utslippspunkter. De beregnede forholdstallene for COD-Cr / TOC er vist i figurene 7 – 9, og disse viser at forholdene er meget stabile over tid og at de tre avløpene i utgangspunktet er sammenlignbare. Forholdstallet ligger i gjennomsnitt omkring 3 i de stabile periodene.



Figur 7. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utslippsprøve 2 fra en treforedlingsbedrift.



Figur 8. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utslippsprøve 3 fra en treforedlingsbedrift.



Figur 9. Forholdstallet COD-Cr / TOC for utslippsprøve 4 fra en treforedlingsbedrift.

Sammenligning av COD-Cr og TOC over en lengre tidsperiode kan gi nyttig informasjon om eventuelle endringer i utslippsvannets sammensetning med hensyn til forholdet mellom organisk stoff og oksiderbart uorganisk materiale. Figur 8 (for utslipp 3) viser tydelig at det

skjer en endring i utslippets egenskaper fra juni 2009 og utover (måling omtrent nr. 45 på x-aksen). Det ble ved bedriften igangsatt feilsøkninger, og det ble etter hvert fastslått at det var lekkasje av SO₂-holdig vann til dette utslippet i en periode. Etter at feilen ble rettet opp viste kontrollmålinger at forholdstallet stabiliserte seg omkring 2,8.

Tabell 1. Forholdstallet mellom COD-Cr og TOC i avløpsvann bestemt av bedriften selv over en lengre tidsperiode, enkeltresultatene framgår av figurene ovenfor og Vedlegg B.

Prøvetype	Bedrift nr.	COD-Cr/TOC	Std.avvik
Kommunalt avløpsrenseanlegg, innløp	1	4,4	0,8
Kommunalt avløpsrenseanlegg, utløp	1	2,2	0,4
Oljeraffineri, prøve A	2	4,7	1,7
Oljeraffineri, prøve B	2	3,1	0,3
Oljeraffineri, prøve C ufiltrert	2	4,7	1,9
Oljeraffineri, prøve C filtrert	2	2,8	0,9
Treforedling, utslipp 2	3	3,0	0,2
Treforedling, utslipp 3	3	3,9	1,2
Treforedling, utslipp 4	3	2,8	0,6

5.2 Resultater for innhentede prøver

For å få størst mulig bredde i grunnlaget for å etablere forholdstall mellom COD-Cr og TOC ble det hentet inn prøver fra en lang rekke bedrifter. Det ble valgt ut tre hovedgrupper av bedrifter: treforedlingsindustri, kjemisk industri og næringsmiddelindustri. 35 bedrifter sa seg villig til å bidra med prøver til dette prosjektet, mens 30 bedrifter til slutt sendte inn prøver. Enkelte av bedriftene ytret ønske om å forbli anonyme i sluttrapporten, derfor er hver enkelt bedrift gitt et kodenummer som bare bedriften selv og Klif kjenner til.

For hver bedrift er det beregnet et forholdstall mellom COD-Cr og TOC, dessuten er standardavviket for det beregnede forholdstallet angitt i tabellen nedenfor. Standardavviket gir oss en indikasjon på hvor stor variasjon det kan være mellom COD-Cr og TOC i det enkelte utslipp. De største variasjonene finner vi der det er varierende påvirkning av klorid fra sjøvann, eller det forekommer innslag av andre oksiderbare forbindelser som for eksempel svoveldioksid.

Som det framgår av tabell 2 varierer forholdstallet COD-Cr / TOC en god del, avhengig av prøvetypen. For treforedlingsbedriftene er det noe variasjon i forholdstallet, men i de fleste tilfellene ligger det omkring 3. I noen tilfeller er forholdstallet en del høyere, blant annet ved nærvær av SO₂. Det kan også tenkes at for enkelte prøvetyper med innhold av fiberformet materiale vil bare deler av den partikulære delen av materialet passere gjennom dysene i TOC-instrumentet, slik at en mindre andel partikulært materiale bidrar til TOC-verdien.

Tabell 2. Forholdstallet mellom COD-Cr og TOC i avløpsvann hentet inn fra en rekke ulike bedrifter, samt standardavviket for det beregnede forholdstallet for det enkelte utslipp.

Prøvetype	Bedrift nr.	COD-Cr/ TOC
Treforedling	9	$3,1 \pm 0,8$
Treforedling	10	$2,8 \pm 0,03$
Treforedling	12	$4,4 \pm 0,4$
Treforedling, fiberfattig	14	$2,6 \pm 0,12$
Treforedling, tærtær	14	$2,9 \pm 0,09$
Treforedling	15	$3,1 \pm 0,08$
Treforedling, cellulosefabrikk	17	$3,7 \pm 0,3$
Treforedling, papirfabrikk	17	$2,7 \pm 0,02$
Treforedling	21	$2,8 \pm 0,07$
Treforedling, papirfabrikk	33	$3,2 \pm 0,17$
Kjemisk, overflatestoffer	6	$2,8 \pm 0,2$
Kjemisk, petrokjemi	11	2,9
Kjemisk, farmasi	23	$3,1 \pm 0,2$
Kjemisk, estere	25	$4,0 \pm 0,1$
Kjemisk, petrokjemi	26	$3,87 \pm 1,0$
Kjemisk, maling	30	$3,1 \pm 0,1$
Næringsmiddel, elvevann	8	$5,2 \pm 0,8$
Næringsmiddel, lecitinfelle	8	$5,2 \pm 0,8$
Næringsmiddel, hexanfelle	8	$3,7 \pm 0,17$
Næringsmiddel, meieri	4	$2,8 \pm 0,09$
Næringsmiddel, meieri	5	$4,8 \pm 1,5$
Næringsmiddel, meieri	7	$3,9 \pm 0,5$
Næringsmiddel, meieri	13	$4,2 \pm 0,8$
Næringsmiddel, meieri	18	$3,9 \pm 0,6$
Næringsmiddel, meieri	19	$3,9 \pm 0,2$
Næringsmiddel, meieri	20	$4,3 \pm 0,6$
Næringsmiddel, meieri	22	$4,0 \pm 0,14$
Næringsmiddel, meieri	24	$4,5 \pm 0,6$
Næringsmiddel, meieri	27	$3,5 \pm 0,2$
Næringsmiddel, meieri	28	$5,2 \pm 0,7$
Næringsmiddel, meieri	29	$5,9 \pm 1,7$
Næringsmiddel, meieri	31	$4,7 \pm 0,4$
Næringsmiddel, meieri	32	$3,5 \pm 0,16$

For ulike typer kjemisk industri ligger også forholdstallet stort sett omkring 3, selv om denne gruppen er representert ved ganske ulike bedrifter slik som malingfabrikk, oljeraffinerier, legemiddel produsenter osv.

Når det gjelder næringsmiddelbedriftene er variasjonene i forholdstall jevnt over større enn for de to andre gruppene, i de aller fleste tilfellene ligger forholdstallet rundt 4. Dessuten er spredningen over tid innen den enkelte bedrift større for denne gruppen enn for de to andre

gruppene. Dette gjenspeiles i standardavviket for de parallelle bestemmelsene for den enkelte bedrift. I de to eksemplene i tabell 2 der forholdstallet er størst, er det benyttet elvevann som er sterkt påvirket av sjøvann, og det høye kloridinnholdet gjør at verdiene for COD-Cr blir uforholdsmessig høye.

For meieriene ligger også forholdstallet jevnt høyt, men i et tilfelle der avløpet renses før prøvetakingspunktet blir forholdstallet nær 3. Mange av disse prøvene inneholder varierende mengder fettstoffer, og det kan tenkes at disse til dels byr på problemer med å få prøven effektivt inn i TOC-instrumentet.

5.3 Sammenligning av TOC metoder

For å demonstrere hvilken forskjell det er mellom resultatene man får med TOC-instrumenter som er basert på prinsipielt forskjellige oppslutningsteknikker, ble det tatt ut fem prøver fra to bedrifter til sammenlignende analyse. Prøvene inneholdt en del partikulært materiale og for å få en reell sammenligning av metodene ble prøvene filtrert gjennom GF/C glassfiberfilter før analyse. Dette ble gjort fordi dysene i de to instrumenttypene har forskjellig åpninger. Også COD-Cr ble analysert i de filtrerte prøvene.

Resultatene er gjengitt i Tabell 3 nedenfor. De første fem prøvene er fra treforedling (bedrift nr. 17), mens de fem siste er fra et meieriavløp (bedrift nr. 18). Det framgår av denne tabellen at resultatene ved bruk av UV/peroksodisulfat som oppslutningsmetode blir gjennomgående litt lavere enn ved katalytisk forbrenning ved 680 °C. Forholdstallet COD-Cr/TOC ble beregnet for begge TOC-metodene, og det ble en gjennomsnittlig forskjell på 0,4.

Tabell 3. Sammenligning av TOC bestemt med UV/peroksodisulfat og katalytisk forbrenning.

Alle prøvene er filtrert gjennom GF/C glassfiberfilter før analyse med begge TOC-metodene samt kjemisk oksygenforbruk.

Prøve	COD-Cr	DOC	NPOC/DC	COD-Cr/DOC	COD-Cr/NPOC
1	51	16,2	19,3	3,1	2,6
2	76	21,8	26,8	3,5	2,8
3	33	9,9	11,5	3,3	2,9
4	44	12,0	14,6	3,7	3,0
5	79	22,9	28,0	3,4	2,8
6	173	45,7	46,8	3,8	3,7
7	358	116	110	3,1	3,3
8	151	36,9	41,1	4,1	3,7
9	177	43,5	46,9	4,1	3,8
10	202	53,7	54,1	3,8	3,7
			Middelverdi	3,6	3,2
			Std.avvik	0,35	0,45

Sammenligner man disse resultatene etter filtrering av prøvene med de tilsvarende data som er gjengitt for de samme prøvene før filtrering, i Vedlegg C, ser man at de ufiltrerte prøvene

jevnt over har langt høyere verdier enn de filtrerte, både for COD-Cr og TOC. Dette skyldes først og fremst prøvenes innhold av partikulært materiale.

6. Diskusjon

6.1 Flyktige forbindelser

De største problemene ved nøyaktig måling av TOC er knyttet til fjerning av uorganisk karbon fra prøven. Dette henger sammen med at flyktige organiske forbindelser vil drives av – helt eller delvis – i slike instrumenter som bruker gjennombobling av gass for å fjerne UOC. Dermed bestemmer man egentlig ikke-flyktig organisk karbon (NPOC) istedenfor TOC. For å oppnå riktig TOC-verdi med slike instrumenter må man derfor også bestemme flyktig organisk karbon (POC), og resultatet adderes til NPOC.

Enkelte andre instrumenter benytter en alternativ framgangsmåte for å unngå problemet med flyktige forbindelser. Totalkarbon og uorganisk karbon bestemmes separat, og TOC beregnes som differansen mellom disse.

I grunnvann og lite påvirket overflatevann i Norge kan man se bort fra POC-fraksjonen, fordi den er forsvinnende liten i forhold til TOC. I slike tilfeller kan man bestemme NPOC istedenfor TOC (mange laboratorier gjør dette i dag, men kaller allikevel resultatet TOC). Men i enkelte typer avløpsvann kan dette føre til systematiske feil, derfor må POC-fraksjonen bestemmes slik at man kan vurdere om denne kan ses bort fra ved rutinemessige kontrollanalyser av TOC.

Flyktig organisk karbon representerer ingen entydig gruppe forbindelser, men er mer en funksjon av de spesifikke betingelser som foreligger ved avdrivningen, og hva slags utstyr som benyttes. Flyktigheten til forbindelsene i prøven er avhengig av:

- temperaturen i prøven
- hvilken type gass-diffusor som benyttes
- avdrivningskarets dimensjoner
- gasshastigheten ved avdrivingen
- avdrivingstiden.

Alle disse faktorene påvirker forholdet mellom POC og NPOC. Derfor må det tilstrebes at det benyttes mest mulig identiske betingelser under avdrivningen, både når POC og NPOC bestemmes. Ved sammenligning av analyseresultater bestemt med ulike instrumenter (eller ved ulike laboratorier), er det meget viktig å ta med i vurderingen hvilke avdrivningsbetingelser som er fulgt.

POC er en gruppe forbindelser som hittil har blitt viet svært liten oppmerksomhet, og det finnes ingen standardiserte betingelser som skal følges ved bestemmelsen. Med ulike instrumenter utføres gjennomboblingen ved svært varierende temperaturer, for eksempel romtemperatur, 60 °C, 95 °C eller 150 °C. Det er helt klart at resultatene ikke kan bli sammenlignbare under slike forhold.

Både stoffenes kokepunkt og deres løselighet i vann er avgjørende for i hvilken grad de er flyktige, og hvor raskt de kan frigjøres fra vannfasen. Forbindelser som er tungt løselige eller uløselige i vann og i tillegg har et lavt kokepunkt (for eksempel hydrokarboner), frigjøres lettest, mens forbindelser som er blandbare med vann i alle forhold (for eksempel etanol) tar lang tid å drive av.

Bestemmelse av POC representerer dessuten et måleteknisk problem som ikke er så lett å løse ved klassiske metoder. Verken UV-oksidasjon ved 95 °C, oppslutning med peroksodisulfat eller kombinasjonen UV / peroksodisulfat er særlig egnet for flyktige forbindelser, fordi disse vil forsvinne ut av løsningen mer eller mindre raskt og unngår dermed å bli oksidert. Omdanning av POC til karbondioksid krever høy temperatur og katalysator.

Med de instrumentene som i dag brukes til bestemmelse av POC kontrolleres både temperatur og tid ved gjennomboblingen, og gassfasen føres til forbrenning ved høy temperatur. Under denne prosessen kan noe karbondioksid fra uorganiske forbindelser frigjøres og vil gi for høye POC-resultater. En måte å løse dette problemet på er bruk av litiumhydroksid som karbondioksid-felle, men da utelukkes muligheten til å bestemme uorganisk karbon (IC). Andre instrumenter benytter en kromatografisk kolonne ("molekylsil") til å fange opp karbondioksid, som senere kan frigjøres og bestemmes som IC. I begge tilfeller føres POC til katalytisk forbrenning i ovn ved høy temperatur.

6.2 Oppslutningsprosessen

Mange av de instrumentelle metodene for bestemmelse av TOC er basert på forbrenning av organisk stoff i ovn med høy temperatur (850 – 950 °C), og gjerne i kombinasjon med bruk av katalysator. Men det ble tidlig klart at det er flere alvorlige problemer knyttet til forbrenningsmetoden. Spesielt i prøver med høyt saltinnhold oppstår interferenser som skyldes at enkelte salter fordamper ved temperaturer rundt 900 °C. Dermed dannes en gasståke med IR-absorpsjon som delvis overlapper karbondioksid-toppen. Resultatet blir et absorpsjonsmaksimum med unormal form, og til dels store variasjoner i basislinjen.

Saltholdige prøver fører også til korrosjonsproblemer i instrumentet. Ved temperaturer rundt 900 °C er saltsmelten meget reaktiv og virker korroderende på selve forbrenningsrøret, i tillegg til at katalysatorens effekt reduseres. På grunn av opphopningen av salter er det derfor nødvendig å skifte forbrenningsrør og katalysator, men dette er blitt enklere med dagens instrumenter. Mer bestandige materialer (keramikk) er også tatt i bruk, slik at problemet er mindre enn tidligere.

Kloridene i prøvene vil kunne oksideres til klogass ved forbrenningen, og vil da – sammen med flyktige salter – forårsake korrosjon i de delene av instrumentet forbrenningsgassen ledes igjennom. Dette gjelder blant annet detektordelen, som må kunne rengjøres for avsatte salter. Det er forsøkt benyttet halogenfeller for å redusere problemet, men disse er ikke alltid tilstrekkelig effektive og har dessuten vist seg vanskelig å holde vedlike. I sjøvannsprøver kan dannelse av SO₂ føre til interferenser i detektoren.

Generelt benyttes relativt små prøvevolumer ved forbrenningsmetoden (typisk eksempel er 0,5 ml), noe som begrenser følsomheten. Ved injeksjon av små prøvemengder forsterkes

dessuten kravet til prøvenes homogenitet. Dette kan være et stort problem for avløpsprøver med høyt innhold av partikulært materiale, og spesielt hvis prøvene inneholder mye fibrer. Derfor kan det være påkrevet å finne en tilfredsstillende homogeniseringsmetode for slike prøver, ellers vil presisjonen ved gjentatte bestemmelser bli redusert. Et annet problem for visse avløpstyper kan være at det faste materialet i prøven har en tendens til å flyte opp, slik at det kan bli svært vanskelig å ta ut en representativ delprøve ("flotasjon"). Dette gjelder spesielt avløpsvann som inneholder mye fettstoffer, for eksempel meieriavløp, slakteriavløp, og enkelte andre næringsmiddelbedrifter.

For å redusere dette problemet kunne man øke volumet til den delprøven som går inn i instrumentet, men ulempen er at hvis prøvevolumet blir for stort kan man vente en lokal senkning av forbrenningstemperaturen i reaksjonskammeret idet vannet fordamper. Dette kan igjen føre til redusert oksidasjon av stabile organiske forbindelser.

På grunn av begrensningene som er knyttet til forbrenningsmetoden, er det gjort mange forsøk på å finne alternative oksidasjonsmetoder. En av disse er UV-bestråling, som kan være en akseptabel metode for en del organiske forbindelser. Enkelte instrumenter bygger utelukkende på fotokjemisk oksidasjon ved analyse av "rene" vannprøver, for eksempel drikkevann. Men det er påvist at utbyttet i mange tilfeller er ufullstendig dersom det ikke tilsettes et oksidasjonsmiddel i tillegg. Oksidasjon med UV-bestråling alene har også visse andre begrensninger, for eksempel at reaksjonshastigheten avtar drastisk når pH er 9 eller høyere. Selv om oksidasjonshastigheten kan økes ved å benytte lamper med høy effekt, blir bestrålingstiden så lang at anvendelsesmulighetene begrenses. Det er således utelukket å benytte denne teknikken til bestemmelse av TOC i avløpsprøver som vanligvis har et relativt høyt innhold av partikulært materiale.

Et bedre alternativ er å kombinere fotokjemisk og våtkjemisk nedbrytning. Som oksidasjonsmiddel benyttes peroksidisulfat, mens UV-bestrålingen fungerer mer som katalysator ved prosessen. Benyttes oksygen som bæregass, vil det dannes noe ozon som også bidrar til oksidasjonen av organisk stoff. For å øke effekten ytterligere, anvender flere instrumenter noe forhøyet temperatur (ca. 95 °C) under oksidasjonen.

En av de største fordelene med disse lavtemperatur teknikkene er at prøvevolumet kan være vesentlig større (et typisk eksempel er 4 ml) for derved å oppnå høyere følsomhet ved den endelige målingen. Til gjengjeld kan ikke partikulært materiale være tilstede i prøvene fordi diameteren til innsugingsventilen i instrumentet er meget liten. Siden reaksjonen foregår i væskefasen, unngår man også de typiske problemer ved forbrenningsmetoden på grunn av opphopning av salter. Lavtemperatur oksidasjon er derfor velegnet for prøver med relativt lavt innhold av organisk stoff, og spesielt for løste organiske forbindelser.

De største begrensningene ved denne teknikken er knyttet til prøver med høyt innhold av partikulært materiale, hvor effekten av UV-bestrålingen blir sterkt redusert. Meget stabile forbindelser – slike som celluloser og ligniner – vil heller ikke nedbrytes kvantitativt ved våtkjemiske og fotokjemiske metoder. Surgjøring av prøvene til pH = 1 eller lavere, kan føre til langsom og ufullstendig oksidasjon av de organiske forbindelsene. Lignende effekter kan observeres i prøver som inneholder store mengder klorid (for eksempel sjøvann). Dette skyldes at klorid oksideres på bekostning av det organiske materialet.

Konklusjonen er at katalytisk forbrenning er en godt egnet metode for bestemmelse av TOC i avløpsprøver, selv om partikulært materiale kan by på problemer for presisjonen til metoden, og forutsetter at man kan foreta en tilstrekkelig effektiv homogenisering av prøven.

Problemet med katalytisk forbrenning er at det ikke finnes ekte kontinuerlige analysesystemer for denne teknikken, det finnes instrumenter som kan kobles online og analysere diskrete prøver 4 – 10 ganger i timen. Et instrument som er godt egnet til denne type måling av TOC i avløpsvann er sannsynligvis et der oksidasjonsprosessen er basert på bruk av oson og hydroksylradikaler. Dette skal kunne håndtere prøver med meget høyt saltinnhold samt partikler opp til 2 mm i diameter uten problemer ifølge produsenten.

6.3 Deteksjon

Ved den konvensjonelle forbrenningsmetoden føres et meget lite prøvevolum inn i ovnen. Organisk stoff oksideres svært hurtig, slik at en meget skarp signaltopp dannes. I dette tilfelle er det derfor mulig å bestemme karboninnholdet i prøven ved å måle toppens høyde.

En forutsetning for at måling av topphøyde skal gi god presisjon, er at det organiske materialet blir oksidert umiddelbart. Det er derfor meget viktig å få sprøytet hele prøvevolumet inn i ovnen så hurtig som mulig. Ved manuell injeksjon er øvelse og erfaring nødvendig for å redusere den individuelle spredningen, men i dagens instrumenter skjer denne injeksjonen automatisert.

Ved bruk av større prøvevolumer kan man få en tidsforsinkelse ved forbrenningen, avhengig av hvor hurtig de organiske forbindelsene fordampes og oksideres. Den delen av prøven som havner i sentrum av ovnen fordampes hurtigere enn ved ovnens ytterende. Det kan dessuten skje en lokal temperatursenkning når vannet fordampes. I slike tilfeller er ikke signaltoppens form den samme fra en prøve til en annen, og høyden er derfor ikke særlig egnet til bestemmelse av mengden karbondioksid.

Ved fullstendig forbrenning er den totale mengde karbondioksid som dannes den samme, uansett om dette skjer hurtig eller langsomt. Arealet under signaltoppen er derfor bedre egnet ved beregning av karbondioksidkonsentrasjonen når oksidasjonen ikke skjer omgående. Dette gjelder særlig ved fotokjemisk og våtkjemisk oksidasjon, hvor det er til dels meget store forskjeller mellom forbrenningshastigheten til ulike forbindelser. For disse metodene er måling av arealet eneste akseptable framgangsmåte til bestemmelse av karboninnholdet.

7. Konklusjon

Det kan ikke settes opp et allmengyldig forholdstall for forholdet mellom resultater for kjemisk oksygenforbruk og totalt organisk karbon. Dette forholdstallet vil variere med egenskapene til de organiske forbindelser som inngår i prøven, og prøvevannets egenskaper slik som for eksempel hvilken oksiderbare uorganiske forbindelser som er tilstede, for eksempel klorid, svoveldioksid, hydrogensulfid osv. Det betyr at det fortrinnsvis bør etableres et forholdstall for avløpsvannet fra den enkelte bedrift, og i en del tilfeller også for ulike typer utslipp fra samme bedrift.

Skal kontrollanalysene av utslipp fra ulike bedrifter basert på COD-Cr erstattes med bestemmelse av TOC, må det benyttes en oksidasjonsmetode som er kraftig nok til å bryte ned både stabile organiske forbindelser og partikulært organisk materiale. Det betyr at man for vandige prøver må benytte instrumenter som er basert på katalytisk forbrenning av prøvene, eller instrumenter basert på tilsvarende effektive oksidasjonsmetoder.

Svært mange bedriftsavløp har et forholdstall som ligger i nærheten av 3, og man kan benytte dette som en rettesnor ved etablering av krav til utslipp av TOC. Utslipp med spesielle egenskaper og som i stor grad påvirkes av andre komponenter enn bare organisk materiale må etablere egne forholdstall.

Ved uttak av delprøver til analyse av TOC er det avgjørende at prøven er tilstrekkelig homogen. Innholdet av partikler må være tilstrekkelig finfordelt til at de kan passere gjennom de små dysene i TOC-instrumentet. Det er derfor nødvendig at partikkelholdige prøver homogeniseres tilstrekkelig før uttak av delprøver.

Det finnes noen produkter av online utstyr der TOC kan måles kontinuerlig, men dette gjelder i utgangspunktet bare rent vann. Men det finnes en del instrumenter som ikke måler kontinuerlig, men benytter kjente teknikker som analyserer 4 – 10 prøver pr. time. Dette er de samme teknikkene som benyttes til rutineanalyser på laboratoriet, og her benyttes både oppslutning med UV/peroksodisulfat og katalytisk forbrenning ved høyere temperatur og andre oksidasjonsprinsipper. Det instrumentet som kanskje er best egnet til online måling av TOC i diskrete prøver i avløpsvann er sannsynligvis et der oksidasjonsprosessen er basert på bruk av oson og hydroksylradikaler. Dette skal kunne håndtere prøver med meget høyt saltinnhold uten problemer, samt partikler opp til 2 mm i diameter, ifølge produsenten.

Sammenlignet med TOC er det mindre problemer knyttet til bestemmelse av COD-Cr i prøver med varierende mengder partikulært materiale. Til gjengjeld har COD-Cr den svakheten at denne metoden ikke bare bestemmer mengden av organisk materiale som er tilstede i prøven, men også innholdet av oksiderbare uorganiske forbindelser. Hvis derimot fokuset er rettet mot innholdet av forbindelser i prøven som påvirker oksygennivået i resipienten når avløpet slioppes ut, vil bestemmelse av COD-Cr være den best egnete parameteren.

8. Litteratur

- 1) Håvard Hovind, Bjarne Paulsrud: TOC ved utslippskontroll av organisk stoff fra kommunale rensesanlegg. NIVA-rapport 1486, juni 1983. (ISBN 82-577-0621-3).
- 2) Morten P. Nicholls, Kjell Terje Nedland: TOC i avløpsvann – En undersøkelse av kommunale rensesanlegg på Romerike. Vann 1986 (1), 37 – 45.
- 3) Håvard Hovind: Totalt organisk karbon, analysemetoder og instrumenter. NIVA-rapport 2122, juni 1988. (ISBN 82-577-1401-1).
- 4) Håvard Hovind: Bestemmelse av organisk stoff i avløpsvann. NIVA-rapport 2386, april 1990. (ISBN 82-577-1675-8).
- 5) Håvard Hovind: Bestemmelse av organisk stoff ved drifts- og utslippskontroll. NIVA-rapport 2544, januar 1991. (ISBN 82-577-1859-9).
- 6) Håvard Hovind: Vurdering av målemetoder for bestemmelse av suspendert materiale og kjemisk oksygenforbruk i avløpsvann fra treforedlingsindustrien. NIVA-rapport 3580, desember 1996. (ISBN 82-577-3132-3).
- 7) R. Golombek, A. Greve, K. Harris: Miljøreguleringer av norsk treforedlingsindustri. Rapport 8/2000, ISBN 82-7988-021-6.
- 8) Håvard Hovind: Comparison of methods for the determination of COD-Cr. IET may/june 2002.
- 9) ISO 15705 (2002) Water Quality – Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) – Small-scale sealed-tube method.
- 10) NS-ISO 6060 (2003) Vannundersøkelse – Bestemmelse av kjemisk oksygenbehov.
- 11) NS 4748 (1991) Vannundersøkelse – Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk – Oksidasjon med dikromat (COD-Cr).

Vedlegg A. Deltakerne i prosjektet ordnet alfabetisk innen hver hovedgruppe

Treforedling:

Borregaard Industrier Ltd
Glomma Papp
Hellefoss AS
Huhtamäki Norway
Hunsfos
Nordic Paper Greåker AS
Norske Skog Follum
Norske Skog Saugbruks
Peterson Moss
Rygene Smith & Tommesen
Södra Cell Tofte

Kjemisk industri:

Dynea Lillestrøm
Jotun AS
Noretyl AS Rafnes
Oleon
Pronova Biopharma
Statoil ASA, Kårstø
Statoil ASA, Mongstad

Næringmiddelbedrifter:

Denofa Fredrikstad
Ringnes AS
Tine Meierier, Bergen
Tine Meierier, Brumunddal
Tine Meierier, Byrkjelo
Tine Meierier, Elnesvågen
Tine Meierier, Fosheim
Tine Meierier, Frya
Tine Meierier, Sem
Tine Meierier, Storsteinnes
Tine Meierier, Tretten
Tine Meierier, Tunga
Tine Meierier, Tynset
Tine Meierier, Verdal
Tine Meierier, Ørland
Tine Meierier, Ålesund

Avløpsrenseanlegg:

VEAS

Vedlegg B. Resultater for innsendte data fra tre bedrifter

Resultater fra bedrift nr. 1, kommunalt avløpsrenseanlegg, innløpsprøver.

Analysene er utført på døgnblandprøver. COD er analysert på Hach Lange. I lavt område benyttes LCI 400, og i høyt LCI 500. TOC er bestemt med Dohrmann Apollo katalysator, og temperaturen som ble benyttet var 830 °C.

Merking	Prøve-dato	TOC mg/l	CODCr mg/l	COD/TOC
Innløp, døgnprøve	09.01.2007	63,2	271	4,29
Innløp, døgnprøve	24.01.2007	106	434	4,09
Innløp, døgnprøve	08.02.2007	101	519	5,14
Innløp, døgnprøve	23.02.2007	108,6	452	4,16
Innløp, døgnprøve	12.03.2007	75,8	339	4,47
Innløp, døgnprøve	27.03.2007	91,8	456	4,97
Innløp, døgnprøve	18.04.2007	121	490	4,05
Innløp, døgnprøve	26.04.2007	85,3	330	3,87
Innløp, døgnprøve	29.05.2007	118	500	4,24
Innløp, døgnprøve	08.06.2007	91	380	4,18
Innløp, døgnprøve	28.06.2007	104	446	4,29
Innløp, døgnprøve	30.07.2007	73,7	299	4,06
Innløp, døgnprøve	14.08.2007	56,6	287	5,07
Innløp, døgnprøve	29.08.2007	107	477	4,46
Innløp, døgnprøve	14.09.2007	108	443	4,10
Innløp, døgnprøve	28.09.2007	81,7	419	5,13
Innløp, døgnprøve	30.10.2007	96	465	4,84
Innløp, døgnprøve	14.11.2007	99,8	440	4,41
Innløp, døgnprøve	29.11.2007	66,1	289	4,37
Innløp, døgnprøve	14.12.2007	111,3	498	4,47
Innløp, døgnprøve	14.01.2008	46,8	217	4,64
Innløp, døgnprøve	13.02.2008	90,9	409	4,50
Innløp, døgnprøve	28.02.2008	93,4	334	3,58
Innløp, døgnprøve	07.03.2008	90,9	347	3,82
Innløp, døgnprøve	31.03.2008	56,4	198	3,51
Innløp, døgnprøve	15.04.2008	112,8	463	4,10
Innløp, døgnprøve	07.05.2008	91,7	543	5,92
Innløp, døgnprøve	29.05.2008	103	507	4,92
Innløp, døgnprøve	05.06.2008	92,1	418	4,54
Innløp, døgnprøve	23.06.2008	75	305	4,07
Innløp, døgnprøve	08.07.2008	40,2	169	4,20
Innløp, døgnprøve	07.08.2008	55,6	311	5,59
Innløp, døgnprøve	22.08.2008	44,8	148	3,30
Innløp, døgnprøve	08.09.2008	53,2	263	4,94

Merking	Prøve- dato	TOC mg/l	CODCr mg/l	COD/TOC
Innløp, døgnprøve	30.09.2008	115	514	4,47
Innløp, døgnprøve	15.10.2008	107	350	3,27
Innløp, døgnprøve	30.10.2008	74,3	269	3,62
Innløp, døgnprøve	14.11.2008	87,6	311	3,55
Innløp, døgnprøve	01.12.2008	130	494	3,80
Innløp, døgnprøve	16.12.2008	152	606	3,99
Innløp, døgnprøve	13.01.2009	115	486	4,23
Innløp, døgnprøve	27.01.2009	116	495	4,27
Innløp, døgnprøve	06.02.2009	227	914	4,03
Innløp, døgnprøve	02.03.2009	103	444	4,31
Innløp, døgnprøve	17.03.2009	87,5	391	4,47
Innløp, døgnprøve	01.04.2009	119	364	3,06
Innløp, døgnprøve	16.04.2009	54,9	197	3,59
Innløp, døgnprøve	08.05.2009	118	544	4,61
Innløp, døgnprøve	08.06.2009	68,6	454	6,62
Innløp, døgnprøve	23.06.2009	121	556	4,60
Innløp, døgnprøve	29.07.2009	68,3	298	4,36
Innløp, døgnprøve	13.08.2009	110	592	5,38
Innløp, døgnprøve	28.08.2009	70,8	538	7,60
Innløp, døgnprøve	14.09.2009	133	484	3,64
Innløp, døgnprøve	29.09.2009	76,3	369	4,84
Innløp, døgnprøve	14.10.2009	101	479	4,74
Innløp, døgnprøve	29.10.2009	207	1040	5,02
Innløp, døgnprøve	13.11.2009	122	440	3,61
Innløp, døgnprøve	07.12.2009	72,8	330	4,53
Innløp, døgnprøve	26.01.2010	107	473	4,42
Innløp, døgnprøve	11.02.2010	110	437	3,97
Innløp, døgnprøve	26.02.2010	120	429	3,58
Innløp, døgnprøve	15.03.2010	70,7	405	5,73
Innløp, døgnprøve	07.04.2010	60,1	256	4,26
Innløp, døgnprøve	20.04.2010	178,5	804	4,50
Innløp, døgnprøve	06.05.2010	78,2	438	5,60
Innløp, døgnprøve	28.05.2010	84	444	5,29
Innløp, døgnprøve	14.06.2010	62,1	301	4,85
Innløp, døgnprøve	28.07.2010	54,6	283	5,18
Innløp, døgnprøve	11.08.2010	96,1	357	3,71
Innløp, døgnprøve	27.08.2010	63,7	175	2,75
Innløp, døgnprøve	13.09.2010	73,2	366	5,00
Innløp, døgnprøve	28.09.2010	70,7	345	4,88
		Middel		4,44
		Std.avvik		0,78
		Antall		73

Resultater fra bedrift nr. 1, kommunalt avløpsrenseanlegg, utløpsprøver.

Merking	Prøve- dato	TOC mg/l	CODCr mg/l	COD/TOC
Utløp, døgnprøve	09.01.2007	14,1	30,8	2,18
Utløp, døgnprøve	24.01.2007	15,9	36,2	2,28
Utløp, døgnprøve	08.02.2007	17,7	43,4	2,45
Utløp, døgnprøve	23.02.2007	15,6	30,5	1,96
Utløp, døgnprøve	12.03.2007	16,3	40,3	2,47
Utløp, døgnprøve	27.03.2007	18,2	39,8	2,19
Utløp, døgnprøve	18.04.2007	20,7	48	2,32
Utløp, døgnprøve	26.04.2007	16,5	34,6	2,10
Utløp, døgnprøve	29.05.2007	18,9	41,7	2,21
Utløp, døgnprøve	08.06.2007	13,1	25,7	1,96
Utløp, døgnprøve	28.06.2007	17,5	33,9	1,94
Utløp, døgnprøve	30.07.2007	16,4	34,7	2,12
Utløp, døgnprøve	14.08.2007	15,8	40,4	2,56
Utløp, døgnprøve	29.08.2007	14,9	37	2,48
Utløp, døgnprøve	14.09.2007	14,3	36,6	2,56
Utløp, døgnprøve	28.09.2007	14,1	42,3	3,00
Utløp, døgnprøve	30.10.2007	17,5	42,2	2,41
Utløp, døgnprøve	14.11.2007	14,3	35,3	2,47
Utløp, døgnprøve	29.11.2007	11,6	34,9	3,01
Utløp, døgnprøve	14.12.2007	15,9	39,9	2,51
Utløp, døgnprøve	14.01.2008	11,4	30,3	2,66
Utløp, døgnprøve	13.02.2008	21,5	52	2,42
Utløp, døgnprøve	28.02.2008	18,2	42,4	2,33
Utløp, døgnprøve	07.03.2008	16,3	36	2,21
Utløp, døgnprøve	31.03.2008	11,2	26	2,32
Utløp, døgnprøve	15.04.2008	18,4	39,8	2,16
Utløp, døgnprøve	07.05.2008	16,9	38,8	2,30
Utløp, døgnprøve	29.05.2008	13,7	31	2,26
Utløp, døgnprøve	05.06.2008	14,2	37,4	2,63
Utløp, døgnprøve	23.06.2008	12	25	2,08
Utløp, døgnprøve	08.07.2008	12,5	25,2	2,02
Utløp, døgnprøve	07.08.2008	12	28,9	2,41
Utløp, døgnprøve	22.08.2008	14,1	16,6	1,18
Utløp, døgnprøve	08.09.2008	13,5	35	2,59
Utløp, døgnprøve	30.09.2008	15	30,8	2,05
Utløp, døgnprøve	15.10.2008	15,6	29,7	1,90
Utløp, døgnprøve	30.10.2008	14,1	23,1	1,64
Utløp, døgnprøve	14.11.2008	15,4	24,6	1,60
Utløp, døgnprøve	01.12.2008	18,6	36,1	1,94
Utløp, døgnprøve	16.12.2008	16,6	32,4	1,95
Utløp, døgnprøve	13.01.2009	17,1	49,7	2,91
Utløp, døgnprøve	27.01.2009	17,8	31,2	1,75

Merking	Prøve- dato	TOC mg/l	CODCr mg/l	COD/TOC
Utløp, døgnprøve	06.02.2009	16,1	35,5	2,20
Utløp, døgnprøve	02.03.2009	15,2	32,3	2,13
Utløp, døgnprøve	17.03.2009	13,5	29,4	2,18
Utløp, døgnprøve	01.04.2009	13,4	27,2	2,03
Utløp, døgnprøve	16.04.2009	13,4	21,5	1,60
Utløp, døgnprøve	08.05.2009	14,1	28,9	2,05
Utløp, døgnprøve	08.06.2009	12,8	28,4	2,22
Utløp, døgnprøve	23.06.2009	12,7	26,6	2,09
Utløp, døgnprøve	29.07.2009	10,9	20,4	1,87
Utløp, døgnprøve	13.08.2009	10,5	25,4	2,42
Utløp, døgnprøve	28.08.2009	11,7	18,3	1,56
Utløp, døgnprøve	14.09.2009	12,8	26,2	2,05
Utløp, døgnprøve	29.09.2009	12,9	33	2,56
Utløp, døgnprøve	14.10.2009	14,7	35,5	2,41
Utløp, døgnprøve	29.10.2009	15,9	24,4	1,53
Utløp, døgnprøve	13.11.2009	10,6	24,2	2,28
Utløp, døgnprøve	07.12.2009	14,4	29,7	2,06
Utløp, døgnprøve	26.01.2010	18,6	36,3	1,95
Utløp, døgnprøve	11.02.2010	17,9	36,2	2,02
Utløp, døgnprøve	26.02.2010	14,4	23	1,60
Utløp, døgnprøve	15.03.2010	15,3	35,9	2,35
Utløp, døgnprøve	07.04.2010	17,4	36,7	2,11
Utløp, døgnprøve	20.04.2010	19,4	40,5	2,09
Utløp, døgnprøve	06.05.2010	17,9	48,7	2,72
Utløp, døgnprøve	28.05.2010	12,23	30	2,45
Utløp, døgnprøve	14.06.2010	13,5	33,7	2,50
Utløp, døgnprøve	28.07.2010	12,7	20,1	1,58
Utløp, døgnprøve	11.08.2010	9,46	28,2	2,98
Utløp, døgnprøve	27.08.2010	9,67	23,1	2,39
Utløp, døgnprøve	13.09.2010	10,4	31,7	3,05
Utløp, døgnprøve	28.09.2010	12,3	24,9	2,02
Utløp, døgnprøve	13.10.2010	13,2	28	2,12
Middel				2,21
Std. Avvik				0,37
Antall				74

Resultater fra bedrift nr. 2, petrokjemisk industri.

TOC: Katalytisk forbrenning basert på NS-EN1484. Analysert på filtrert (4-7 µm) og surgjort prøve, i virkeligheten er det NPOC som bestemmes. COD: Analysert på NOVA60 (enkel spektrofotometrisk metode), basert på ISO15705. Analysert på ren prøve.

<u>Prøve A</u>	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	COD/TOC
01.09.2010 04:00	12	40	3,33
02.09.2010 04:00	14	60	4,29
03.09.2010 04:00	18	70	3,89
06.09.2010 04:00	15	60	4,00
07.09.2010 04:00	19	80	4,21
08.09.2010 04:00	18	100	5,56
09.09.2010 04:00	19	60	3,16
10.09.2010 04:00	15	80	5,33
13.09.2010 04:00	19	130	6,84
14.09.2010 04:00	32	150	4,69
15.09.2010 04:00	33	170	5,15
16.09.2010 04:00	23	60	2,61
17.09.2010 04:00	13	130	10,00
20.09.2010 04:00	13	90	6,92
21.09.2010 04:00	11	30	2,73
22.09.2010 04:00	17	60	3,53
23.09.2010 04:00	11	60	5,45
24.09.2010 04:00	10	30	3,00
27.09.2010 04:00	16	80	5,00
28.09.2010 04:00	11	50	4,55
29.09.2010 04:00	10	40	4,00
30.09.2010 04:00	27	130	4,81
Middel			4,68
Standardavvik			1,67
Antall			22

<u>Prøve B</u>	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	
02.08.2010 04:00	377	1230	3,26
04.08.2010 04:00	390	1090	2,79
09.08.2010 04:00	362	1160	3,20
11.08.2010 04:00	359	1170	3,26
01.09.2010 04:00	243	640	2,63
06.09.2010 04:00	325	1140	3,51
08.09.2010 04:00	330	970	2,94
13.09.2010 04:00	258	750	2,91
15.09.2010 04:00	180	660	3,67
20.09.2010 04:00	264	810	3,07
22.09.2010 04:00	272	780	2,87
27.09.2010 04:00	296	930	3,14
29.09.2010 04:00	355	1050	2,96
04.10.2010 04:00	327	1020	3,12

06.10.2010 04:00	280	780	2,79
11.10.2010 04:00	249	800	3,21
13.10.2010 04:00	198	740	3,74
18.10.2010 04:00	319	855	2,68

Middel	3,10
Standardavvik	0,32
Antall	18

<u>Prøve C</u>	Filtrert			COD/TOC	COD/TOC
	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	COD (mg/L)	Filtrert	Ufiltrert
01.09.2010 04:00	22	80	130	3,64	5,91
02.09.2010 04:00	19	80	170	4,21	8,95
03.09.2010 04:00	22	80	150	3,64	6,82
06.09.2010 04:00	17	80	140	4,71	8,24
07.09.2010 04:00	25	80	140	3,20	5,60
09.09.2010 04:00	55	100	180	1,82	3,27
10.09.2010 04:00	55	140	230	2,55	4,18
13.09.2010 04:00	36	110	160	3,06	4,44
14.09.2010 04:00	27	90	130	3,33	4,81
15.09.2010 04:00	25	70	130	2,80	5,20
16.09.2010 04:00	32	100	130	3,13	4,06
17.09.2010 04:00	41	80	140	1,95	3,41
20.09.2010 04:00	37	50	60	1,35	1,62
21.09.2010 04:00	34	90	140	2,65	4,12
22.09.2010 04:00	22	30	40	1,36	1,82
23.09.2010 04:00	20	50	80	2,50	4,00
24.09.2010 04:00	19	60	30	3,16	1,58
27.09.2010 04:00	21	40	90	1,90	4,29
28.09.2010 04:00	22	60	110	2,73	5,00
29.09.2010 04:00	24	60	110	2,50	4,58
30.09.2010 04:00	22	70	130	3,18	5,91

Middel	2,83	4,66
Standardavvik	0,86	1,90
Antall	21	21

Resultater fra bedrift nr. 3, treforedlingsindustri. Forholdstallet COD-Cr/TOC beregnet for tre ulike utslipp.

Dato	Utslipp 2	Utslipp 3	Utslipp 4
19.08.2009	3,1	4,9	4,3
24.08.2009	3,0	3,4	2,9
25.08.2009	2,9	4,0	2,9
28.08.2009	2,9	3,2	2,5
31.08.2009	3,1		2,9
01.09.2009	3,0	3,2	3,0
02.09.2009	3,1	3,3	2,7
03.09.2009	3,4	3,3	2,7
04.09.2009	2,8	3,1	2,7
07.08.2009	2,9	3,6	2,9
08.09.2009	2,7	3,3	2,9
09.09.2009	3,0	3,5	3,0
10.09.2009	2,9	3,3	2,8
11.09.2009	2,3	1,3	2,4
15.09.2009	2,8	3,2	2,9
16.09.2009	3,1	3,2	3,5
17.09.2009	3,1	3,2	3,0
18.09.2009	3,3	3,2	2,8
21.09.2009	3,3	3,3	3,0
22.09.2009	3,1	3,4	3,6
23.09.2009	2,7	3,3	2,6
24.09.2009	3,1	3,7	3,1
25.09.2009	3,1	3,4	2,8
28.09.2009	3,1	3,2	2,9
19.10.2009	3,1	3,9	2,3
20.10.2009	3,0	3,7	2,4
21.10.2009	3,1	3,3	3,5
22.10.2009	3,1	3,2	3,3
27.10.2009	2,7	3,3	2,7
28.10.2009	2,8	3,6	2,5
30.10.2009	3,0	3,5	3,1
04.11.2009	2,9	3,7	3,4
05.11.2009	3,3	3,5	2,5
06.11.2009		3,8	2,8
09.11.2009		3,7	2,7
10.11.2009	2,7	3,5	2,5
11.11.2009	3,0	3,2	2,7
12.11.2009	2,9	3,1	2,9
13.11.2009	3,0	3,0	5,6
16.11.2009	2,8	3,1	2,9
17.11.2009	2,8	2,7	2,8
18.11.2009	3,1	3,1	3,1
19.11.2009	2,9	4,6	2,5
20.11.2009	4,1	2,6	2,6
27.05.2009	2,9	3,1	2,0
04.06.2009	3,4	3,2	1,5
05.06.2009	2,9	3,9	2,7

Dato	Utslipp 2	Utslipp 3	Utslipp 4
01.07.2009	3,0	4,5	2,5
06.07.2009	3,1	4,0	2,4
07.07.2009	2,9	4,1	2,4
23.07.2009	2,7	3,5	2,5
24.07.2009	3,0	8,6	1,8
28.07.2009	3,1	5,3	2,7
30.07.2009	2,9	4,5	4,2
31.07.2009	3,0	3,9	2,7
03.08.2009	2,9	4,6	3,0
04.08.2009	3,0	7,1	3,1
06.08.2009	3,0	5,0	2,8
07.08.2009	3,4	4,9	2,8
16.08.2148	3,1	5,7	2,7
11.08.2009	3,1	5,7	2,7
18.08.2148	2,8		
13.08.2009	2,9	6,2	2,8
14.08.2009	2,9	6,2	2,4
17.08.2009	2,9	7,0	2,8
18.08.2009	2,9	6,3	2,7
Middel	3,0	3,9	2,8
Std.avvik	0,23	1,23	0,55
Antall	64	64	65

Vedlegg C. Analyseresultatene for de innsendte prøvene

Treforedling				
Nr.	Type produksjon	COD-Cr	TOC	COD/TOC
9	Emballasje	3170	1170	2,71
		2670	970	2,75
		1530	563	2,72
		1100	381	2,89
		2360	512	4,61
		Middel		3,14
		Std.avvik		0,83
10	Papir/papp	305	108	2,82
		311	111	2,80
		300	107	2,80
		337	117	2,88
		422	149	2,83
		Middel		2,83
		Std.avvik		0,03
12	Papir	220	48,9	4,50
		196	40,1	4,89
		189	44,1	4,29
		258	59	4,37
		173	45,6	3,79
		Middel		4,37
		Std.avvik		0,39
14	Papir	Fiberfattig		
		avløp	26	9,5
			25	9,3
			24	9,6
			23	9,3
			24	9,4
		Middel		2,59
		Std.avvik		0,12
	Avløp til resipient		181	62,7
			170	61,1
			167	59
			185	62,9
			221	73,3
		Middel		2,89
		Std.avvik		0,09

15 Tremasse		2710	835	3,25
		2730	871	3,13
		2540	819	3,10
		2850	942	3,03
		2490	789	3,16
	Middel			3,13
	Std.avvik			0,08
16 Papirmasse	Totalavløp	465	195	2,38
		457	186	2,46
		453	172	2,63
		505	199	2,54
		580	226	2,57
	Middel			2,52
	Std.avvik			0,10
	Fiberfritt	110	32,4	3,40
		113	33	3,42
		111	32,9	3,37
		120	33,5	3,58
		117	32,3	3,62
	Middel			3,48
	Std.avvik			0,11
	Fiberholdig	698	306	2,28
		707	313	2,26
		745	289	2,58
		795	305	2,61
		901	340	2,65
	Middel			2,47
	Std.avvik			0,19
17 Emballasje	Cellulose fabrikk	215	54,5	3,94
		421	134	3,14
		176	50	3,52
		205	53,5	3,83
		247	65	3,80
	Middel			3,65
	Std.avvik			0,32
	Papir fabrikk	806	296	2,72
		738	270	2,73
		888	328	2,71
		983	356	2,76
		806	297	2,71
	Middel			2,73
	Std.avvik			0,02

21	Papir	2250	803	2,80
		2050	739	2,77
		2030	736	2,76
		2160	737	2,93
		1600	562	2,85
		Middel		2,82
		Std.avvik		0,07
33	Papir	218	66,0	3,30
		196	59,4	3,30
		167	50,0	3,34
		90	28,7	3,14
		88	30,0	2,93
		Middel		3,20
		Std.avvik		0,17
Kjemisk industri				
6	Polymer adhesive	299	116	2,58
		318	115	2,77
		293	112	2,62
		348	109	3,19
		291	105	2,77
		Middel		2,78
		Std.avvik		0,24
11	Petrokjemi	15	5,2	2,88
		<15	3,6	
		<15	3,4	
		<15	3,2	
		<15	3,2	
		Middel		
		Std.avvik		
23	Farmasøytiske produkter	145	51,8	2,80
		50	16,9	2,96
		59	19	3,11
		47	15,4	3,05
		706	212	3,33
		Middel		3,05
		Std.avvik		0,20
25	Organiske kjemiske råvarer	482	116	4,16
		633	157	4,03
		648	161	4,02
		675	174	3,88
		604	155	3,90
		Middel		4,00
		Std.avvik		0,11

26	Petrokjemi	29	5,8	5,00
		17	5,3	3,21
		18	5,3	3,40
		<15	4,8	
		<15	4,8	
		Middel		3,87
		Std.avvik		0,98
30	Maling	3780	1180	3,20
		3740	1210	3,09
		3910	1230	3,18
		3890	1310	2,97
		4270	1410	3,03
		Middel		3,09
		Std.avvik		0,10
Næringsmiddelbedrifter				
8	Matoljer	38	6,8	5,59
		41	8,9	4,61
	Ellevann	36	7,4	4,86
		34	7,5	4,53
		40	6,2	6,45
		29	5,5	5,27
		Middel		5,15
		Std.avvik		0,79
	Lecitinfelle	44	8,7	5,06
		41	10,1	4,06
		41	7,1	5,77
		60	11,9	5,04
		63	10,3	6,12
		Middel		5,21
		Std.avvik		0,79
	Hexanfelle	493	130	3,79
		424	122	3,48
		443	116	3,82
		470	136	3,46
		454	123	3,69
		Middel		3,65
		Std.avvik		0,17
4	Meieri	Bioforrenset	62	22,6
			61	22,1
			44	15,1
				2,74
				2,76
		Middel		2,81
		Std.avvik		0,09

5	Meieri		132	37,3	3,54
			1780	417	4,27
			2550	394	6,47
		Middel			4,76
		Std.avvik			1,53
7	Meieri	Forrenset	1610	487	3,31
			1300	322	4,04
			1250	296	4,22
			Middel		3,86
					0,48
13	Meieri		2080	530	3,92
			1030	284	3,63
			1140	221	5,16
		Middel			4,24
		Std.avvik			0,81
18	Meieri	Forrenset	434	103	4,21
			415	124	3,35
			133	29,7	4,48
			131	35,4	3,70
			449	133	3,38
			Middel		3,85
					0,57
19	Meieri		4050	1050	3,86
			4910	1200	4,09
			4080	1100	3,71
		Middel			3,89
		Std.avvik			0,19
20	Meieri		2190	526	4,16
			2000	405	4,94
			1370	365	3,75
		Middel			4,29
		Std.avvik			0,60
22	Meieri		1990	488	4,08
			1710	448	3,82
			1540	383	4,02
		Middel			3,97
		Std.avvik			0,14

24	Meieri	2710	548	4,95
		1340	343	3,91
		1580	332	4,76
		Middel		4,54
		Std.avvik		0,55
27	Meieri	1770	548	3,23
		1530	440	3,48
		1210	327	3,70
		Middel		3,47
		Std.avvik		0,24
28	Meieri	3960	659	6,01
		3300	694	4,76
		896	181	4,95
		Middel		5,24
		Std.avvik		0,67
29	Meieri	1720	230	7,48
		1920	471	4,08
		1560	254	6,14
		Middel		5,90
		Std.avvik		1,71
31	Meieri	3350	667	5,02
		2780	644	4,32
		3000	616	4,87
		Middel		4,74
		Std.avvik		0,37
32	Meieri	758	227	3,34
		2770	792	3,50
		1030	282	3,65
		Middel		3,50
		Std.avvik		0,16

NIVA: Norges ledende kompetansesenter på vannmiljø

NIVA gir offentlig vannforvaltning, næringsliv og allmennheten grunnlag for god vannforvaltning gjennom oppdragsbasert forsknings-, utrednings- og utviklingsarbeid. NIVA kjennetegnes ved stor faglig bredde og godt kontaktnett til fagmiljøer i inn- og utland. Faglig tyngde, tverrfaglig arbeidsform og en helhetlig tilnærmingssmåte er vårt grunnlag for å være en god rådgiver for forvaltning og samfunnsliv.



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no